

Beiträge zum Verständnis nahfeldoptischer Phänomene an Raster-Sonden-Geometrien

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Diplom Ingenieur (FH) Frank Demming-Janssen

geboren am 8.12 1967 in Münster

eingereicht am 07.05.2001

Gutachter:

Prof. Dr. Michael Hietschold
Prof. Dr. Klaus Dickmann
Dr. Dieter Pohl

TU Chemnitz
FH Münster
Universität Basel

Tag der Verteidigung: 7.9.2001

Bibliographische Beschreibung

Demming-Janssen, Frank

Beiträge zum Verständnis nahfeldoptischer Phänomene an Raster-Sonden-Geometrien

Dissertation

Technische Universität Chemnitz 2001

130 S., 58 Abb., 5 Tab., 106 Lit., 8 Thesen

Referat:

Es werden nahfeldoptische Phänomene an Raster-Sonden-Geometrien untersucht. Hierzu zählen die Feldverstärkung an laserbestrahlten Rastersondenspitzen und die Feldverteilung in nahfeldoptischen Apertur- und Koaxialspitzen. Zur Berechnung der Feldverteilung werden verschiedene numerische Verfahren wie die Methode der Randelemente (BEM) und die Methode der Finiten Integration (FIT) angewendet. Die durchgeführten Berechnungen sagen eine erhebliche Feldüberhöhung im Nahfeld von laserbestrahlten Rastersondenspitzen voraus. Es wird diskutiert, ob diese Feldüberhöhung ursächlich für die Modifikation der Oberfläche unter der Sondenspitze verantwortlich ist. Zur weiteren Klärung der Strukturierungsmechanismen wird die Stromantwort des Tunnelübergangs auf Laserbestrahlung experimentell untersucht. Die Detektion des Stromsignals erfolgt mit einem neuen Vorverstärker, der die Eigenschaften einer hohen Eingangsimpedanz, einer hohen Transimpedanz und einer hohen Bandbreite miteinander vereinigt. Weiterhin wird die Feldverteilung in SNOM-Spitzen, insbesondere in den sogenannten Koaxialspitzen, bestimmt. Es wird untersucht wie sich koaxial Moden in koaxialen SNOM-Spitzen anregen lassen und wie sie sich ausbreiten. Ausgehend von bereits existierenden Entwürfen solcher Spitzen wird diskutiert, welche Strukturen sich zur Anregung von koaxialen Moden eignen.

Nanostrukturierung, Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM), Laser, Nahfeldoptik, numerische Feldberechnung, Methode der Randelemente (BEM), Methode der Finiten Integration (FIT), Feldverstärkung an metallischen Nanopartikeln, Plasmonenresonanz, Rastersondenspitzen, optische Nahfeldmikroskopie (SNOM), Fasersonde, Koaxialspitze.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Nanostrukturierung	5
2.1	Prinzip eines Rastertunnelmikroskops	5
2.1.1	Geräteaufbau	5
2.1.2	Spitzen- und Probenpräparation	6
2.2	Methoden der Nanostrukturierung	13
2.3	Nanostrukturierung mit laserbestrahlten Rastersondenspitzen	14
2.3.1	Prinzip der Nanostrukturierung mit laserbestrahlten Rastersonden- spitzen	14
2.3.2	Versuchsaufbau und Strukturierungsergebnisse	14
2.3.3	Mögliche Wechselwirkungsprozesse bei der Nanostrukturierung	16
3	Theoretische Betrachtungen zur Nanostrukturierung mit Laserstrahlung	18
3.1	Berechnung der Feldverstärkung	18
3.1.1	Bekannte Methoden zur Behandlung von Streuproblemen	20
3.1.2	Berechnung der Feldverstärkung mit analytischen Methoden	24
3.1.3	Numerische Methoden	26
3.2	Berechnung der Erwärmung und der thermischen Ausdehnung der Spitze	48
3.2.1	Berechnung der Erwärmung der Sondenspitze und des Substrats	50
3.2.2	Abschätzung der thermischen Ausdehnung der Sondenspitze	55
3.3	Schlußfolgerung	57
4	Experimenteller Aufbau zur Klärung des Mechanismus der Nanostrukturi- erung mit Laserstrahlung	61
4.1	Vorbetrachtungen	61
4.2	Erweiterter Versuchsaufbau	61
4.2.1	Aufbau eines schnellen Vorverstärkers	61
4.2.2	Ankopplung eines Spektrometers	66
4.3	Experimentelle Ergebnisse	67
4.3.1	Untersuchung der Feldverstärkung in einem Spitze-Substrat-System	67
4.3.2	Untersuchungen im Tunnelkontakt	75
4.3.3	Messung des optischen Emissionsspektrums einer Tunnelspitze unter Laserbestrahlung	77
4.4	Schlußfolgerung	77

5	Berechnung der Feldverteilung in nahfeldoptischen Sondenspitzen	80
5.1	Einleitung	80
5.2	Einsatz der numerischen Methoden in der Nahfeldoptik	82
5.2.1	SNOM-Spitze	82
5.2.2	Koaxial-Spitze	94
5.2.3	Schlußfolgerung und Ausblick	108
6	Zusammenfassung	110
A	Ausbreitung elektromagnetischer Felder in zylindrischen Hohl- und Wellenleitern	113

1 Einleitung

Die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (RTM) Anfang der achtziger Jahre durch Binnig und Rohrer [1] war der erste Schritt zur Entstehung einer neuen Familie von Mikroskopen, die als Rastersondenmikroskope bezeichnet werden. Allen Mitgliedern dieser Instrumentengruppe ist zueigen, daß die zu charakterisierende Oberfläche mit einer geeigneten Sondenspitze abgerastert wird. Sie unterscheiden sich durch die Art der Wechselwirkung zwischen Sondenspitze und Oberfläche. Die wichtigsten Vertreter dieser Familie sind das bereits genannte Rastertunnelmikroskop (engl. scanning tunneling microscope, STM), das Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope, AFM) und das optische Nahfeldmikroskop (scanning near field optical microscope, SNOM). Diese Instrumente erlauben die Charakterisierung einer Oberfläche bezüglich ihrer topographischen, mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften mit einer bis dahin nicht gekannten Ortsauflösung, die bei einigen Geräten bis in den atomaren Bereich hinein reicht.

Die Funktionsweise der Mikroskope beruht auf dem sogenannten Nahfeldprinzip. Dieses Prinzip besagt, daß das Auflösungsvermögen allein vom Durchmesser der Sondenspitze und vom Abstand zwischen Sondenspitze und Probe bestimmt ist.

Aufgrund ihrer bestechenden Eigenschaften setzten sich Rastersondenmikroskope schnell in allen Bereichen der naturwissenschaftlichen Forschung durch. Es zeigte sich bald, daß Rastersondenmikroskope, insbesondere das Rastertunnelmikroskop, sich nicht nur zur Analyse sondern auch als *Nanowerkzeug* zur Erzeugung von Nanostrukturen und zur Manipulation einzelner Atome eigneten. Mit der zunehmenden Miniaturisierung stoßen die heute üblichen Verfahren zur Mikrostrukturierung, wie z.B. die optische Lithographie, in naher Zukunft an ihre physikalische Grenzen. Ziel der Experimente zur Nanostrukturierung mit Methoden der Rastersondentechnik ist es, Verfahren aufzuzeigen, die eine weitere Miniaturisierung erlauben. Hierbei wurden verschiedenste Methoden verwendet. So erzeugten bspw. Mamin u.a. [2] durch Anlegen eines Spannungspulses zwischen Spitze und Probe eines RTMs einzelne Goldhügel auf einem Gold-Einkristall (111). Durch eine ähnliche Methode gelang Fuchs u.a. [3] die Herstellung *atomarer Hügel* auf Wolframdiselenid(WSe₂). In Kapitel 2.2 werden verschiedene Methoden zur Nanostrukturierung vorgestellt.

Eine weitere Strukturierungsart geht zurück auf einen Vorschlag von Wessels [4] und wurde erstmals von Gorbunov und Pompe [5] sowie von Jersch und Dickmann [6] realisiert.

Bei der lateralen Bestrahlung einer RTM-Spitze mit optischer Strahlung im sichtbaren oder infraroten Frequenzbereich kommt es zu einer Feldverstärkung unterhalb der Spitze. Phänomene dieser Art sind auch aus anderen Frequenzbereichen bekannt und können dann auftreten, wenn die Wellenlänge λ der elektromagnetischen Strahlung deutlich größer ist als die typischen Strukturgrößen der bestrahlten Geometrie. Aufgrund der besonderen

elektromagnetischen Eigenschaften von Metallen in diesem Frequenzbereich treten an bestrahlten Mikro- und Nanopartikeln jedoch besondere Effekte wie z.B. Plasmonenresonanzen auf. Die resultierende Feldverstärkung ist dabei auf das Nahfeld der bestrahlten Geometrie begrenzt. Die theoretische Beschreibung und experimentelle Nutzung dieser Effekte ist Ziel einer steigenden Anzahl von wissenschaftlichen Arbeiten (z.B. [7]).

Gorbunov und Pompe [5] sowie Jersch und Dickmann [6] versuchten nun die auftretende Feldverstärkung zur lokalen Modifikation der Oberfläche zu nutzen. Dieses Verfahren wird kurz als FOLANT (FOcussing of LAser radiation in the Nearfield of a Tip) bezeichnet. Mit dieser Methode konnten *Nanolöcher* mit einer Strukturbreite von minimal 6 nm erzeugt werden. Als mögliche Ursachen der Nanostrukturierung mit dieser Technik wurden neben der Feldverstärkung auch weitere Mechanismen, wie bspw. ein mechanischer Kontakt aufgrund thermischer Ausdehnung der Sondenspitze, diskutiert [8, 9].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Berechnung des Nahfelds an bestrahlten Nanoobjekten, insbesondere dem Transmissionsverhalten von coaxialen SNOM-Spitzen und der Feldverteilung an Rastersondenspitzen. Letzteres ist nicht nur für Nanostrukturierungsexperimente mit dem FOLANT Verfahren sondern auch für eine Reihe weiterer Experimente, bspw. der Ausnutzung der lokalen Feldverstärkung zur hochortsaufgelösten Spektroskopie, von Interesse. Des weiteren soll in theoretischen und experimentellen Untersuchungen zur Klärung der relevanten Strukturierungsmechanismen, die bei der Nanostrukturierung mit laserbestrahlten Rastersondenspitzen eine Rolle spielen, beigetragen werden.

In Kapitel 2.3 wird zunächst auf die Grundlagen der Rastersondenmikroskopie eingegangen und der bei der Nanostrukturierung verwendete Versuchsaufbau näher erläutert. Weiterhin werden die mit diesem Aufbau erzielten Strukturierungsergebnisse näher vorgestellt und mögliche Strukturierungsmechanismen diskutiert.

Kapitel 3.1 beschäftigt sich dann mit der Berechnung der Feldverstärkung an laserbestrahlten Rastersondenspitzen. Sie hängt im wesentlichen von den Materialeigenschaften der Sondenspitze, von der Wellenlänge der einfallenden Laserstrahlung und von der Spitzengeometrie ab. Zur exakten Bestimmung der Feldverteilung im Nahfeld einer bestrahlten Sondenspitze ist es notwendig, die MAXWELLSCHEN Gleichungen, unter Berücksichtigung der Eigenschaften des verwendeten Spitzen- und Substratmaterials, zu lösen. Das Auffinden einer exakten analytischen Lösung ist aber nur für hinreichend einfache Geometrien und/oder unter Annahme von vereinfachenden Bedingungen möglich. Zur Berechnung der Feldverstärkung an reellen Spitzengeometrien muß daher auf semianalytische oder numerische Verfahren zurückgegriffen werden. In dieser Arbeit werden sowohl einfache analytische Modelle, als auch numerische Methoden vorgestellt.

Kapitel 3.2 beschäftigt sich mit der thermischen Erwärmung von Sondenspitze und Substrat und der daraus resultierenden thermischen Ausdehnung. Die aus den theoretischen und numerischen Betrachtungen gewonnenen Ergebnisse werden in Abschnitt 3.3 diskutiert.

In Kapitel 4 werden experimentelle Ansätze vorgestellt, die zur Klärung der Ursachen der Nanostrukturierung mit Laserstrahlung beitragen können. Insbesondere wird auf die elektrische und optische Antwort des Spitze/Substrat-Systems auf Laserbestrahlung eingegangen. Die Antwort des Tunnelstroms auf Laserbestrahlung der Sondenspitze ist von großem Interesse für die Klärung der Wechselwirkungsprozesse, die bei der Nanostrukturierung mit dem FOLANT Verfahren eine Rolle spielen. Zu untersuchen sind Stromkomponenten, die dem *normalen* Tunnelstrom überlagert sind. Solche laserinduzierte Stromkomponenten könnten aufgrund verschiedenster photoelektrischer, thermischer oder mechanischer Effekte (wie beispielsweise der Photoemission, der Feldemission, der Erzeugung eines Plasmas, durch mechanische Ausdehnung, etc.) entstehen. Da prinzipiell mit gepulster Laserstrahlung, mit Pulslängen im Bereich einiger *ns* gearbeitet wird, ist davon auszugehen, daß die Stromantwort des Spitzen/Substrat-Systems sich ebenfalls auf dieser Zeitskala bewegt. Zur Detektion solcher Signale sind Verstärker mit hoher Bandbreite (einige 10 *MHz*) erforderlich. STM Vorverstärker verfügen i.a. über eine weit geringere Bandbreite (einige 10 *kHz*). Um dennoch eine Untersuchung der Stromantwort zu ermöglichen, wurde ein neuer Vorverstärker entwickelt, der in Kapitel 4.2 vorgestellt wird. Weiterhin wird ein Aufbau zur optischen Ankopplung an ein Spektrometer behandelt.

In Kapitel 4.3 werden die mit dem Versuchsaufbau gewonnenen Ergebnisse vorgestellt und abschließend in Kapitel 4.4 diskutiert.

Die in Kapitel 3.1 erzielten Erkenntnisse zur Modellierung der Feldverteilung sind auf andere SXM-Verfahren übertragbar. Der letzte Abschnitt der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich daher mit der Berechnung der Feldverteilung in SNOM-Spitzen. Die übliche Ortsauflösung einer SNOM-Spitze liegt im Bereich einiger 10 bis 100 *nm*, wobei die Transmissionseffizienz, das Verhältnis der in die Spitze eingekoppelten zur emittierten Lichtleistung, im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-7} liegt.

Aufgrund dieser geringen Transmission ist eine Kombination von leistungsfähigen, analytischen Methoden, wie bspw. der Raman-Spektroskopie mit der SNOM-Technik, heute nur eingeschränkt möglich. Um aus dem Antwortsignal einer mit einer SNOM-Spitze abgetasteten Oberfläche ein Ramanspektrum zu extrahieren, sind Integrationszeiten von einigen Minuten pro Bildpunkt notwendig [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. Soll ein orts aufgelöstes Ramansignal durch Abrastern der Oberfläche gewonnen werden, beläuft sich die Abtastzeit auf minimal einige Stunden. Es ist problematisch die Sondenspitze über einen solchen

Zeitraum driftfrei über der Oberfläche zu halten. Zur Zeit konzentrieren sich daher viele Aktivitäten auf die Entwicklung neuartiger Sondenspitzen (z.B. Tetraeder-Spitze, Koaxialspitze), die hohe Ortsauflösung und hohe Transmission miteinander vereinigen und die die notwendige Abtastzeit verringern könnten.

Die vorliegende Arbeit wurde daher um diesen Punkt erweitert. Insbesondere wird auf die Feldverteilung in der sogenannten Koaxialspitze eingegangen, die als Kandidat für eine Spitze mit hoher Ortsauflösung **und** hoher Transmissionseffizienz gilt.

2 Grundlagen der Nanostrukturierung

2.1 Prinzip eines Rastertunnelmikroskops

Das Rastertunnelmikroskop, mit dem Binnig und Rohrer [18] 1982 erstmals atomare Strukturen im Ortsraum abbildeten, kombiniert auf ebenso einfache wie geniale Weise mehrere schon lang gekannte physikalische Effekte. Das Prinzip des Tunnelns eines Teilchens durch eine Potentialbarriere war seit den Anfängen der Quantenmechanik bekannt. Der piezoelektrische Effekt, mit dem sich schließlich Stellglieder mit einer lateralen Auflösung von unter einem Angström realisieren ließen, wurde erstmals von den Gebrüdern CURIE 1880 publiziert. Auch die notwendigen elektronischen Bauteile, rauscharme Verstärker mit Eingangsströmen im pA Bereich, waren schon seit längerem verfügbar. Daß es nicht schon früher zur Entwicklung des Rastertunnelmikroskops gekommen ist, lag in der Annahme begründet, daß es aufgrund von Instabilitäten unmöglich sei, eine Metallspitze mit einem Abstand von unter einem nm über eine Oberfläche zu bewegen, ohne daß es fortwährend zu einem ungewollten, die Spitze zerstörenden, Kontakt kommt. Erst die beiden späteren Nobelpreisträger machten sich von diesen Bedenken frei und konstruierten ein solches Gerät.

2.1.1 Geräteaufbau

Abbildung 2.1 zeigt das Blockdiagramm eines Rastertunnelmikroskops. Der Tunnelstrom, der typischerweise zwischen 0.1 und $10\ nA$ liegt, wird mittels eines Transimpedanzverstärkers in ein Spannungssignal gewandelt. Dieses Signal wird als Eingangsgröße eines PID-Reglers verwendet. Dessen Ausgangssignal dient einem Hochspannungsverstärker zur Ansteuerung eines piezoelektrischen Aktuators, mit dem der Spitzen-Probenabstand reguliert wird. Je nach Reglereinstellung unterscheidet man zwischen zwei Betriebsarten des RTMs. Im Konstantstrom-Modus (*constant current mode*) hält der Regelkreis den Tunnelstrom durch Nachstellen des z -Piezos konstant. Das Regelsignal des z -Piezos läßt sich als Topographiesignal interpretieren. Bei Oberflächen mit geringer Höhendifferenz, insbesondere bei atomar glatten Proben, wird der *constant height mode* eingesetzt. Die Spitze wird in gleichbleibender Höhe über die Oberfläche gerastert und die Änderung des Stromsignals wird direkt zur Informationsgewinnung herangezogen. Bei der Abbildung im atomaren Maßstab verliert die Bezeichnung Topographie jedoch ihre Bedeutung, da in diesem Maßstab keine scharfe Begrenzung der Probe existiert. Vielmehr wird mit der Änderung des Stromsignals die Änderung der lokalen Elektronenzustandsdichte dokumentiert. Das laterale Abrastern der Probe erfolgt mit den xy -Piezos.

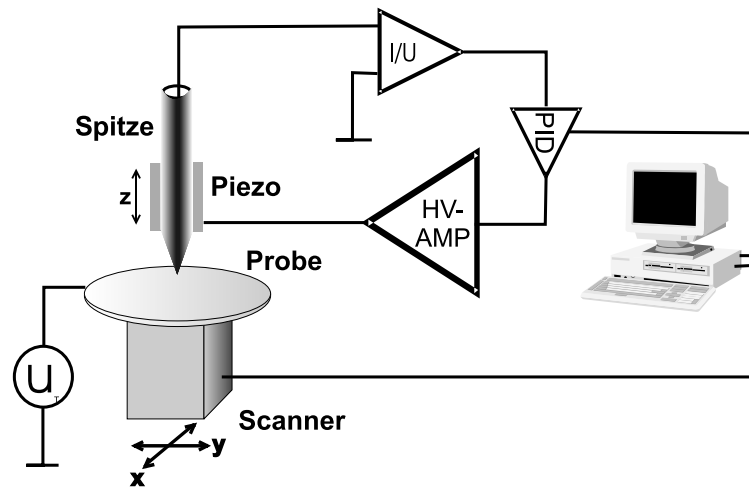


Abb. 2.1: Prinzipskizze eines Rastertunnelmikroskops

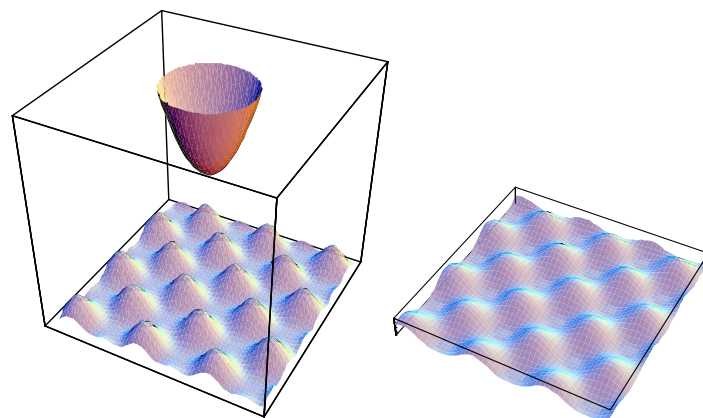
2.1.2 Spitzen- und Probenpräparation

Die Spitzenpräparation

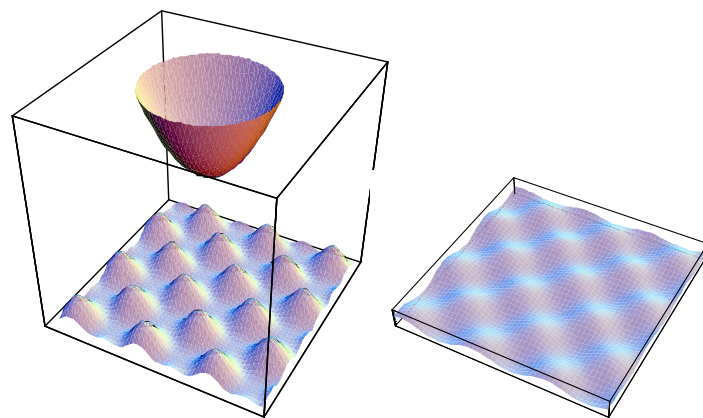
Die abbildenden Eigenschaften eines Tunnelmikroskops hängen wesentlich von der verwendeten Sondenspitze ab. Vereinfacht kann dies erklärt werden, indem man das resultierende Bild als Faltung der Zustandsdichten von Spitze und Probe betrachtet [19]. Bei Verwendung einer *stumpfen* Spitze gehen topographische Details verloren, wie schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Die linke Seite der Abbildung zeigt einige Sondenspitzen und Probenoberflächen in einer dreidimensionalen Ansicht. Die rechte Seite zeigt das Faltungsprodukt der auf die Probenoberfläche projizierten Zustandsdichte. Bei der Beurteilung einer Spitze ist jedoch zu berücksichtigen, welche Probe mit ihr untersucht werden soll.

In der Praxis werden vor allem Spitzen aus Wolfram, Platin-Iridium oder Gold verwendet. Für topographiearme Proben (z.B. atomar glatte Oberflächen) hat sich die Verwendung mechanisch hergestellter Spitzen bewährt. Dabei wird ein Draht, unter gleichzeitigem Ziehen, abgeschnitten. Die erzeugten Sondenspitzen haben keine definierte Geometrie und sind, auf einer mikroskopischen Skala betrachtet, als *stumpf* zu bezeichnen. Betrachtet man eine solche Spitze jedoch auf einer atomaren Skala, werden eine Vielzahl von *Minispitzen* sichtbar. Abbildung 2.3 zeigt das REM-Bild einer mechanisch hergestellten Silberspitze. Beim Abtasten von nahezu atomar glatten Oberflächen trägt in der Regel nur die Minispitze zum Tunnelstrom bei, die der Probe am nächsten ist.

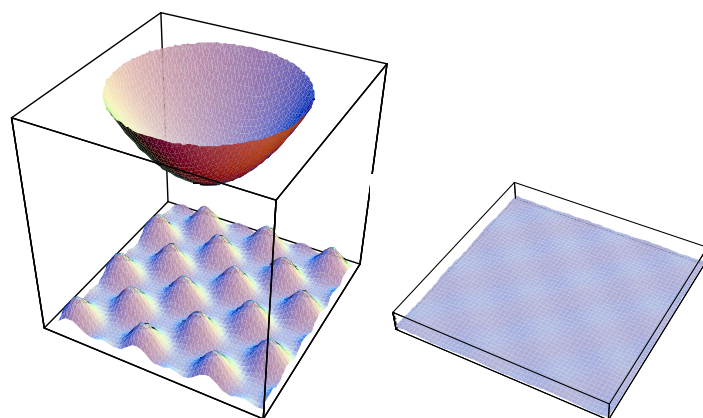
Bei Proben mit einer stärkeren Topographie sind mechanisch hergestellte Spitzen nur sehr eingeschränkt zu verwenden. Aufgrund der undefinierten Geometrie kann es beim Abtasten der Oberfläche zu einem Wechsel der Tunnelspitzen kommen, wie in Abbildung 2.4 dargestellt. Bei topographiereichen Proben werden daher Spitzen mit besser definierter Geometrie



(a)



(b)



(c)

Abb. 2.2: Einfluß der Spitzegeometrie auf das Auflösungsvermögen. Die linke Seite zeigt Spitze und Probenoberfläche, die rechte Seite die Faltung der auf die Oberfläche projizierten Zustandsdichte. Beim Einsatz stumpfer Spitzen (Abbildung (b) und (c)) werden die topographischen Details der Oberfläche verfälscht.

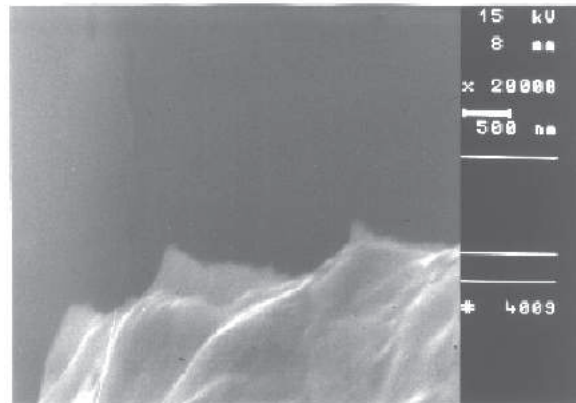


Abb. 2.3: Mechanisch hergestellte RTM Spitze aus Silber

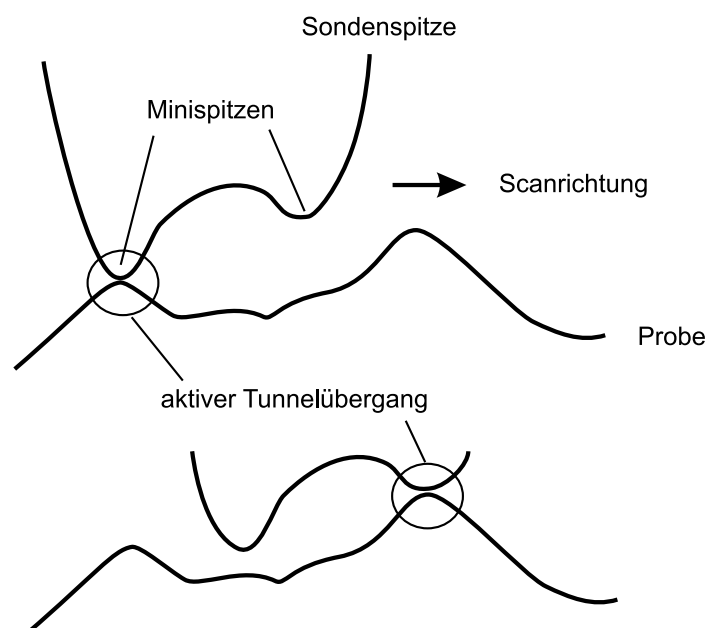


Abb. 2.4: Möglicher Spitzenwechsel bei Mehrfachspitzen

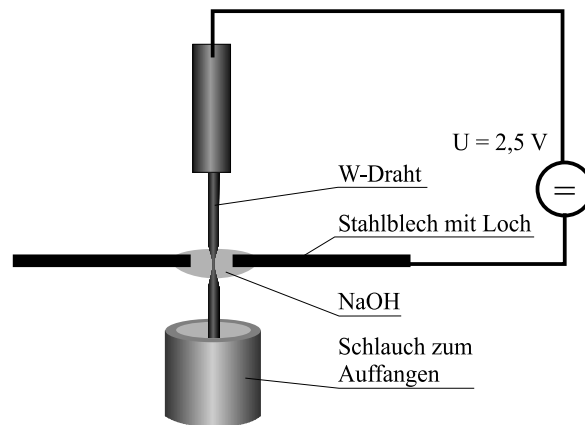
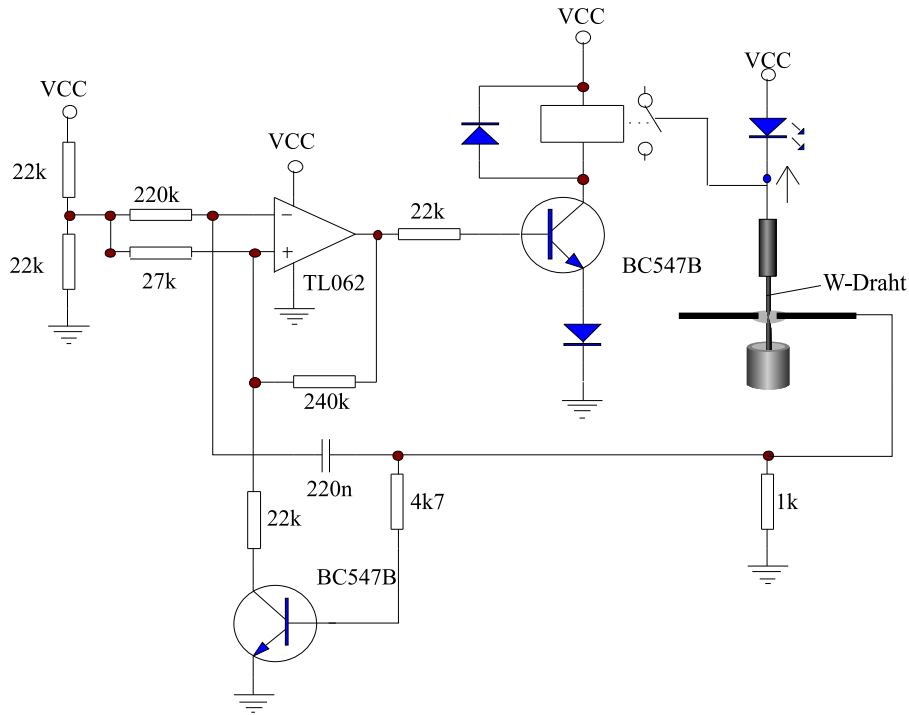


Abb. 2.5: Aufbau zum elektrochemischen Ätzen von Wolframspitzen

verwendet. Die gebräuchlichste Methode zur Herstellung dieser Spitzen ist das elektrochemische Ätzen. Hierzu sind eine Vielzahl von Verfahren bekannt [20, 21, 22, 23, 24, 25]. Die mit diesen Methoden erreichten Spitzenradien werden in der Literatur mit $20 - 30 \text{ nm}$ angegeben, wobei sich die gemessenen Radien meistens auf rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen beziehen.

Die im weiteren verwendeten Rastersondenspitzen wurden ausschließlich im sogenannten *Drop-Off*-Verfahren hergestellt. Hierbei wurde die in Abbildung 2.5 gezeigte Apparatur verwendet. Ein Wolframdraht wird durch ein Loch ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) in einem 1 mm dicken Blech aus rostfreiem Stahl gefädelt. Das Blech wird mit 2 M NaOH -Lauge benetzt, so daß sich im Loch ein dünner Film der Lauge bildet. Zwischen Wolframdraht und Stahlblech wird eine Gleichspannung von $2,5 \text{ V}$ angelegt (Blech als Kathode). Durch den ablaufenden elektrochemischen Prozeß wird der Draht innerhalb des Films verjüngt. Dies führt, aufgrund seines Eigengewichts, schließlich zum Abriß des unteren Drahtstücks, dem *drop-off*. Der untere Drahtteil wird in einer dünnen Plastikhülse aufgefangen. Weiterhin läßt sich der Abrißzeitpunkt elektronisch überwachen. Eine entsprechende Schaltung ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Über ein Differenzierglied wird beim Abriß der Sprung im Ätzstrom detektiert und die Ätzspannung unterbrochen. Zusätzlich wird das obere Drahtstück mittels eines modifizierten Relais mechanisch aus der Lauge gezogen. Hierdurch kann sichergestellt werden, daß kein Nachätzen der oberen Spitze erfolgt. Beide Teilspitzen weisen so in etwa den gleichen Krümmungsradius auf. Ursprünglich wurden die hergestellten Spitzen, wie in der Literatur üblich, mittels REM untersucht. Abbildung 2.7 zeigt die Aufnahme einer typischen Spitze. Der sichtbare Krümmungsradius beträgt ca. 30 nm . Der vordere Teil der abgebildeten Spitze erscheint unscharf.

Abb. 2.6: Schaltung zur Detektion des *drop-offs*

Die Ursache hierfür wird offensichtlich, wenn man die Reichweite der Primärelektronen des zur Abbildung benutzten Elektronenstrahls in der Spitze betrachtet. Nach Schmidt [26] gilt die empirische Beziehung:

$$R_{pe} = \frac{100 \cdot E_{besch}^{1.43}}{\varrho} \quad (2.1)$$

mit:

- R_{pe} : Reichweite der Primärelektronen in nm
- E_{besch} : Beschleunigungsspannung in kV
- ϱ : Dichte des Materials in $\frac{g}{cm^3}$.

Die aus dieser Beziehung resultierende Eindringtiefe für Wolfram ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Sie beträgt bei einer Elektronenenergie von 5 kV ca. 50 nm und bei 15 kV bereits 250 nm . Bei Schichtdicken deutlich kleiner R_{pe} wird die Mehrzahl der Primärelektronen die Probe wechselwirkungsfrei durchstrahlen. Da die Schichtdicke weiterhin über den Querschnitt der Spitze variabel ist, läßt sich der Spitzenradius mittels REM-Untersuchungen nur ungenau bestimmen.

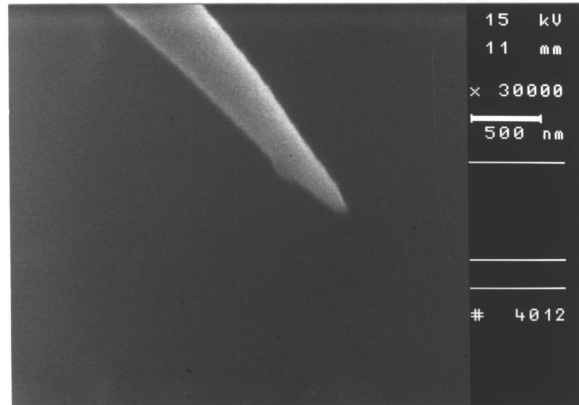


Abb. 2.7: REM-Aufnahme einer elektrochemisch geätzten Wolframspitze

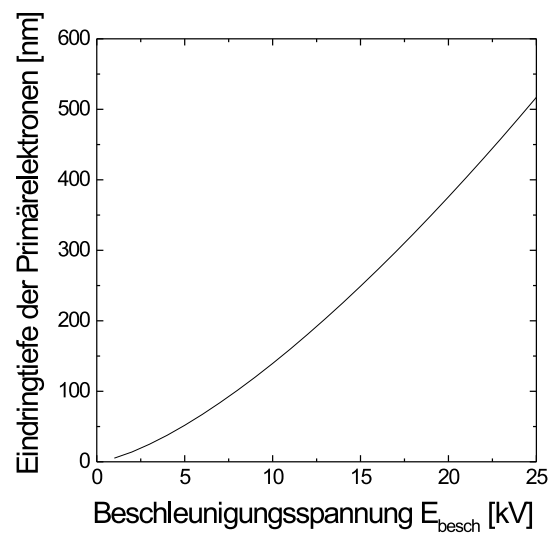
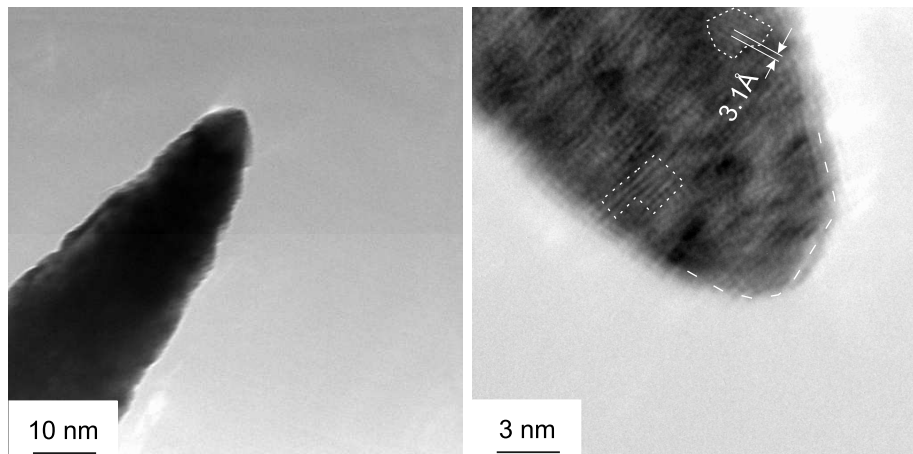


Abb. 2.8: Nach Gleichung 2.1 berechnete Eindringtiefe der Primärelektronen in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung für Wolfram



(a) Typische Spitzenform

(b) Spitze in atomarer Auflösung

Abb. 2.9: TEM Aufnahmen elektrochemisch geätzter Wolframspitzen

Um eine bessere Aussage über die tatsächlichen Spitzenradien zu erhalten, wurden transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen vorgenommen [20]. Abbildung 2.9(a) zeigt das TEM Bild einer typischen Spitze. Der Spitzenradius liegt deutlich unter 10 nm . Dieses Ergebnis wurde bei fast allen untersuchten Spitzen festgestellt. Teilweise ließ sich atomare Auflösung (Abb.2.9(b)) realisieren. Der Spitzenapex ist von einer amorphen Schicht (Wolframoxid) umgeben. Im Inneren der Spitze sind Gitterebenen und MOIRÉ Linien sichtbar. Die Vielzahl unterschiedlicher MOIRÉ Linien deutet auf eine polykristalline Struktur hin. Das Volumen der Einzelkristalle läßt sich anhand des BRAGG Kontrastes (niederfrequente Helligkeitsvariationen) abschätzen. Im Bild sind zwei Bereiche mit einem Gitterebenenabstand von 3.1 Å gekennzeichnet. Dies entspricht dem Literaturwert für Wolfram(100).

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die in der Literatur genannten Werte für die Apexradien von Spitzen, die mittels *drop-off* hergestellt wurden, zumeist durch REM Untersuchungen gewonnen wurden. Es darf daher angenommen werden, daß auch die dort charakterisierten Spitzen über einen deutlich geringeren Spitzenradius als angegeben verfügen. Für einige Experimente wurden die Wolframspitzen mit einem dünnen Film aus Gold beschichtet. Die Präparation erfolgte mit Hilfe einer HV-Kleinbeschichtungsanlage (Baltec MED020).

Probenpräparation

Alle Experimente wurden an einer polykristallinen Goldschicht durchgeführt. Hierzu wurde ein Trägersubstrat mit einer dünnen Goldschicht besputtert. Die Schichtdicke variierte

zwischen 10 und 100 nm. Die Beschichtung wurde mit der, bereits zur Präparation der Sondenspitzen verwendeten, Kleinbeschichtungsanlage durchgeführt. Als Trägersubstrat wurden u.a. atomar glatter Glimmer, Glas und Silizium verwendet. Als Standardprobe diente eine HOPG-Probe (hoch orientierter pyrolytischer Graphit von der PLANO GmbH).

2.2 Methoden der Nanostrukturierung

Ende der 80er Jahre wurden erste Versuche unternommen, das RTM als Werkzeug zur Erzeugung lateraler Nanostrukturen zu verwenden. Mit der zunehmenden Miniaturisierung stoßen die heute üblichen Verfahren zur Mikrostrukturierung, wie z.B. die optische Lithographie in naher Zukunft an ihre physikalische Grenze. Ziel der Experimente zur Nanostrukturierung mit Methoden der Rastersondentechnik ist es, Verfahren aufzuzeigen, die eine weitere Miniaturisierung erlauben. Hierzu wurden verschiedene Methoden verwendet. Van Loenen u.a. [27] erzeugten, durch Anlegen einer zusätzlichen Spannung am z-Piezo, und somit durch mechanischen Kontakt, Löcher in einer Siliziumoberfläche. Die verwendeten Spitzen behielten trotz dieser Behandlung ihre Fähigkeit zur atomaren Auflösung. Ähnliches wurde auch von Schimmel u.a. [28] auf Wolframdiselenid durchgeführt.

Die Überlagerung der Tunnelspannung mit einem zusätzlichen Spannungspuls in Höhe einiger Volt eignet sich ebenfalls zur Herstellung von Strukturen. So erzeugten Mamin u.a. [2, 29] durch Anlegen eines Spannungspulses zwischen einer Tunnelspitze aus Wolfram und einer Gold-Einkristall Probe (111) einzelne Goldhügel. Ähnliches gelang Bessho und Hashimoto [30] mit Platin-Iridium Spitzen über einem Goldsubstrat. Fuchs u.a. [3] erzeugte mit dieser Methode *atomare Hügel* auf Wolframdiselenid (WSe_2). Die Besonderheit des letzten Experiments liegt darin, daß es sich bei der Strukturbildung um einen reversiblen Vorgang handelt. Die mit Spannungspulsen von 3.2 V geschriebenen Strukturen lassen sich durch späteres Abrastern der Oberfläche im *constant height mode* wieder löschen. Ebenfalls löschar waren die von Sato u.a. [31] erzeugten Strukturen auf Vanadat Glas.

In weiteren Experimenten wurde durch das Anlegen von Spannungspulsen, die der Tunnelspannung überlagert wurden, ein Materialübertrag von der Sondenspitze auf das Substrat realisiert. Hu und von Blanckenhagen [32] verwendeten bei Ihren Untersuchungen mechanisch hergestellte Aluminiumspitzen und elektrochemisch geätzte Wolframspitzen über einem Siliziumsubstrat. Nach dem Anlegen von Spannungspulsen beobachteten sie einzelne Metallcluster aus dem jeweiligen Spitzenmaterial auf der Siliziumoberfläche. Die vorgestellten Literaturstellen repräsentieren nur einen Bruchteil der zur Nanostrukturierung mit dem RTM durchgeführten Experimente. Auf eine weitere Aufzählung soll an dieser Stelle jedoch verzichtet werden.

Als physikalische Ursachen der Strukturbildung in den genannten Experimenten werden, je nach verwendetem Substrat, lokale Oxidation, Feldionisation, feldunterstützte Diffusion,

Feldverdampfung, Felddesorption u.a. aufgeführt. Auch die Möglichkeit eines mechanischen Kontakts wurde, teils kontrovers, diskutiert [33, 34].

2.3 Nanostrukturierung mit laserbestrahlten Rastersondenspitzen

2.3.1 Prinzip der Nanostrukturierung mit laserbestrahlten Rastersondenspitzen

Eine weitere Methode zur Nanostrukturierung geht zurück auf eine Idee von Wessels [4] und wurde erstmals von Gorbunov und Pompe [5] sowie Jersch und Dickmann [6] realisiert.

Aus der *Surface Enhanced Raman Scattering* (SERS) Technik ist bekannt, daß es an metallischen Nanopartikeln zu einer auf das Nahfeld begrenzten Feldüberhöhung kommt. Dieser Effekt wurde erstmals von Fleischmann u.a. [35] entdeckt, der eine anormale Erhöhung des Raman Spektrums von Pyridin Molekülen beobachtete, die auf einer aufgerauhten Silberelektrode adsorbiert waren. Zurückgeführt wurde dies auf die große Anzahl von Adsorptionsplätzen und damit auf die hohe Anzahl der beteiligten Moleküle. Jeanmaire und Duyne [36] sowie Creighton u.a. [37] wiederholten das Experiment mit weniger rauen Silberelektroden und beobachteten eine noch stärkere Erhöhung. Sie schlugen vor, daß die enorme Verstärkung, die im Bereich von 10^5 bis 10^6 lag, in der Adsorption der Moleküle an den Silberpartikeln, und somit in der räumlichen Nähe von Molekülen und Silberpartikeln, begründet liegt. Die Ergebnisse stimulierten eine Vielzahl von weiteren Experimenten zur Klärung des Verstärkungseffekts.

Heute gilt es als gesichert, daß die Verstärkung im wesentlichen durch klassische elektromagnetische Prozesse hervorgerufen wird, die sich im Rahmen der MAXWELLSCHEN Gleichungen erklären lassen. Wessels [4] regte an, daß die Verstärkung auch an Rastersondenspitzen auftreten müßte und sich als Nanolichtquelle hoher Intensität nutzen ließe. Dies wurde unabhängig voneinander von Gorbunov und Pompe [5] sowie Jersch und Dickmann [6] mit dem Ziel aufgegriffen, die lokale Feldverstärkung zur Nanostrukturierung zu nutzen. Im folgenden werden der verwendete Versuchsaufbau sowie die erzielten Strukturierungsergebnisse vorgestellt.

2.3.2 Versuchsaufbau und Strukturierungsergebnisse

Abbildung 2.10 zeigt eine Prinzipskizze des Versuchsaufbaus, wie er in [6, 38] zur Nanostrukturierung verwendet wurde. Er besteht aus einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser (Wellenlänge: $\lambda = 532 \text{ nm}$, Pulslänge: $\tau = 5 \text{ ns}$, transversaler Mode: TEM_{00} , Polarisation: Linear) und einem Rastersondenmikroskop (Topometrix Discoverer). Der Laserstrahl wird mittels eines Halbwellenlängenplättchens entlang der Hauptachse der Rastersondenspitze

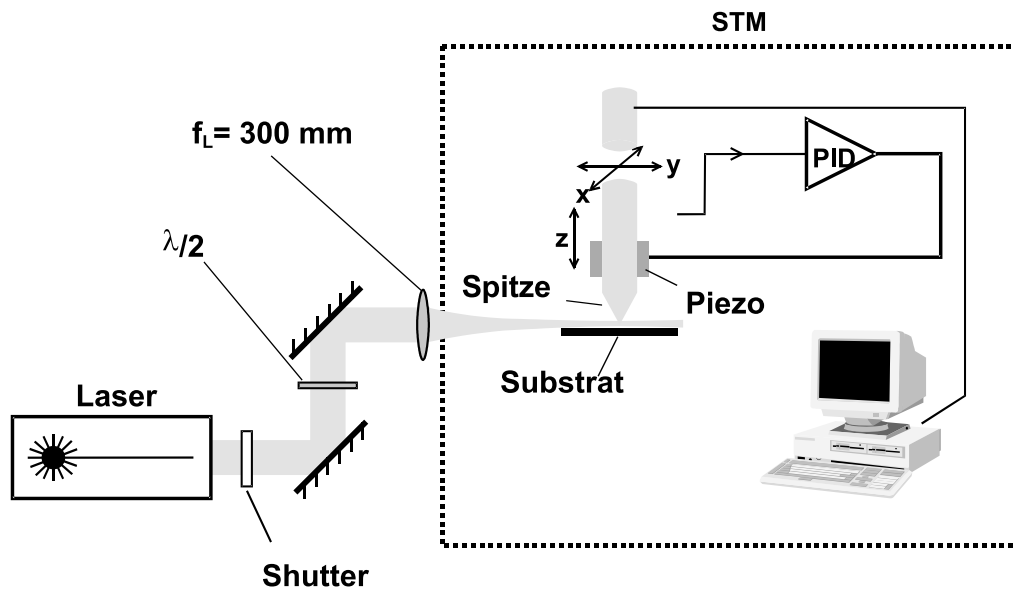


Abb. 2.10: Versuchsaufbau zur Herstellung lateraler Nanostrukturen mit dem FOLANT-Verfahren

polarisiert (entlang der z-Achse) und mit einer Strahlführung, unter einem Winkel von ca. 80° zur Probennormalen auf den Tunnelübergang fokussiert (Fokusbereich auf der Spitze ca. $100\ \mu\text{m}$). Die Pulsenergie bzw. die Laserintensität im Brennpunkt ist regelbar. Mit dem vorgestellten Aufbau konnten, durch einzelne Laserpulse, punktförmige Nanostrukturen erzeugt werden. Die hierzu nötige Laserintensität im Bereich des Tunnelübergangs lag bei ca. $3\ \text{MW}/\text{cm}^2$. Je nach verwendetem Spitzen- und Probenmaterial sowie der eingestellten Intensität wurden sowohl Vertiefungen als auch Erhöhungen beobachtet. Unter Verwendung von geätzten Wolframspitzen konnten ausschließlich Vertiefungen erzeugt werden. Bei Einsatz von gold- oder silberbeschichteten Spitzen konnte ein Materialübertrag von der Spitze zur Probe beobachtet werden.

Komplexe laterale Strukturen lassen sich aus einzelnen Punkten zusammensetzen. Hierzu wird die Oberfläche der zu strukturierenden Probe gerastert. Die Spitzenposition wird dabei von einem Steuerungsrechner überwacht. Dieser vergleicht die aktuelle Spitzenposition mit einem binären Entwurf der zu erzeugenden Struktur. Befindet sich die Spitze an einer Position, an der eine Modifikation vorgenommen werden soll, wird der Laser getriggert. Mit dieser Methode lassen sich beliebige laterale Nanostrukturen erzeugen. Eine Auswahl der erzeugten Strukturen ist in Abbildung 2.11 zu sehen. Die in 2.11(a) gezeigten *Gräben* wurden mittels einer Wolframspitze durch Aneinanderreihung von 20 – 30 Nanolöchern in einer Goldoberfläche erzeugt. Die Probe wurde quer zu den zu erzeugenden Linien gerastert. Beim Erreichen vorgegebener Sollpositionen wurde ein Laserpuls ausgelöst und damit eine punktuelle Vertiefung erzeugt. Das Abrastern der Oberfläche wurde mehrfach wiederholt, wobei bei jedem Durchgang eine *Linie* geschrieben wurde.

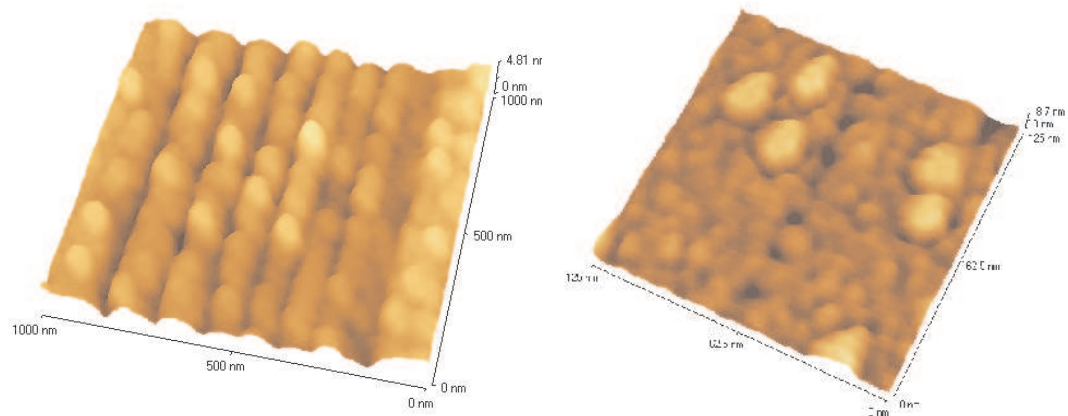
Die erzielten Strukturierungsergebnisse sind ausgiebig in [6, 38, 39, 40] dokumentiert.

2.3.3 Mögliche Wechselwirkungsprozesse bei der Nanostrukturierung

Als mögliche Ursachen der Nanostrukturierung kommen neben der bereits erwähnten Feldverstärkung noch eine Reihe weiterer Wechselwirkungsprozesse in Betracht. Hierzu zählen insbesondere:

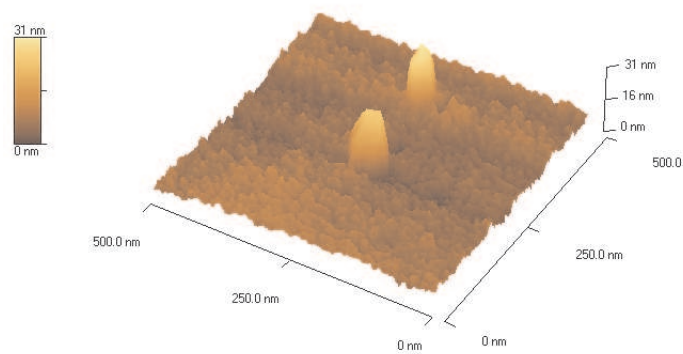
- Der mechanische Kontakt durch thermische Ausdehnung der Spitze
- Aufschmelzung der Oberfläche durch erhöhte Stromdichte

Die Gültigkeiten der einzelnen Modelle wurden in der Fachwelt kontrovers diskutiert, konnten bisher jedoch noch nicht abschließend geklärt werden [41, 9, 8].



(a) Nanogräben in Gold

(b) Nanolöcher in Gold



(c) Nanohügel aus Silber auf einer Goldoberfläche

Abb. 2.11: Auswahl verschiedener Strukturierungsergebnisse

3 Theoretische Betrachtungen zur Nanostrukturierung mit Laserstrahlung

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Aspekte der Nanostrukturierung mit Laserstrahlen diskutiert werden. Insbesondere geht es um die Abschätzung der auftretenden Feldverstärkung und die Berechnung der zu erwartenden lokalen Erwärmung von Spitze und Probe. Zusätzlich soll die daraus resultierende thermische Ausdehnung abgeschätzt werden. Ziel ist es, die bei der Strukturierung mit dem *FOLANT* Verfahren ablaufenden physikalischen Vorgänge zu verstehen.

3.1 Berechnung der Feldverstärkung

Alle makroskopischen elektromagnetischen Phänomene lassen sich durch die MAXWELLSCHEN Gleichungen, die dazugehörigen Materialgleichungen und das LORENTZSCHE Kraftgesetz beschreiben. Diese Gleichungen, die in Tabelle 3.1 dargestellt sind, bilden die vollständige Basis der Elektrodynamik, auf die sich alle weiteren Gleichungen, wie beispielsweise die elektromagnetische Wellengleichung oder die LAPLACE Gleichung für das elektrische Potential zurückführen lassen.

Rotations Gleichungen	Integrale Formulierung	Differenzielle Formulierung
Faradaysches Induktionsgesetz:	$\oint_{\partial A} \vec{E} d\vec{s} = - \int_A \dot{\vec{B}} d\vec{A}$	$\nabla \times \vec{E} = -\dot{\vec{B}}$
Amperesches Durchflutungsgesetz:	$\oint_{\partial A} \vec{H} d\vec{s} = \int_A (\vec{J} + \dot{\vec{D}}) d\vec{A}$	$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \dot{\vec{D}}$
Divergenz Gleichungen		
Coulombsches Gesetz:	$\oint_{\partial V} \vec{D} d\vec{A} = \int_V \rho dV$	$\nabla \cdot \vec{D} = \rho$
Nichtexistenz magnetischer Ladungen:	$\oint_{\partial V} \vec{B} d\vec{A} = 0$	$\nabla \cdot \vec{B} = 0$
Materialgleichungen:		
	$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$	
	$\vec{J} = \sigma \vec{E} + \vec{J}_A$	
	$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}$	
Lorentzsches Kraftgesetz:		
	$\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$	

Tab. 3.1: Die MAXWELLSCHEN Gleichungen, Materialgleichungen und das LORENTZSCHE Kraftgesetz

Medium	μ_r	ϵ_r	σ
homogen		nicht ortsabhängig	
anisotrop		richtungsabhängig	
isotrop		richtungsunabhängig	
nicht leitend (Isolatoren)	$\neq 1$	$\neq 1$	0
verlustfrei	reell	reell	0
linear	nicht abhängig von den Feldstärken		
nichtlinear	abhängig von den Feldstärken		

Tab. 3.2: Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Medien

Alle Werkstoffe lassen sich, je nach ihren optischen Eigenschaften, die sich in ihren zugehörigen Materialkonstanten ausdrücken, in verschiedene Klassen unterteilen. Tabelle 3.2 zeigt diese Aufteilung schematisch. In der Nahfeldoptik sind vor allem isotrope, homogene, verlustfreie-(Dielektrika) und verlustbehaftete Materialien (Metalle) relevant. Die Materialkonstanten sind skalare, komplexe Größen. Zusätzlich erfolgt die Anregung zumeist durch monochromatische, zeitharmonische Felder. Der Fall einer nicht monochromatischen Anregung läßt sich, aufgrund der Linearität der Gleichungen, mittels Fourierzerlegung auf den Fall einer monochromatischen Anregung zurückführen. Die Feldgrößen $G(x, y, z, t)$ lassen sich somit in der Form:

$$G(x, y, z, t) = \hat{G}(x, y, z)e^{i\omega t} \quad (3.1)$$

darstellen. Wobei \hat{G} eine komplexe Amplitude darstellt. Für die Materialkonstanten gelten im weiteren folgende Zusammenhänge und Notierungen:

$$\epsilon_r = \epsilon'_r + i\epsilon''_r \quad \hat{n} = \sqrt{\epsilon_r} = n + i\kappa \quad \sigma = \epsilon''_r \epsilon_0 \omega.$$

Zur exakten Bestimmung der Feldverteilung im Nahfeld einer bestrahlten Sondenspitze ist es notwendig, die MAXWELLSCHEN Gleichungen, unter Berücksichtigung der Eigenschaften des verwendeten Spitzen- und Substratmaterials sowie der Randbedingungen, zu lösen. Das Auffinden einer geschlossenen analytischen Lösung dieses Gleichungssystems ist aber nur für hinreichend einfache Geometrien und/oder unter Annahme von vereinfachenden Bedingungen möglich. In der Praxis ist man daher häufig auf numerische Verfahren angewiesen. Im Zuge dieser Arbeit wurden sowohl einfache analytische Modelle als auch numerische Verfahren zur Berechnung der Feldverstärkung verwendet. Bevor auf diese detailliert eingegangen wird, werden bekannte Verfahren aus der Literatur vorgestellt.

3.1.1 Bekannte Methoden zur Behandlung von Streuproblemen

Analytische Methoden

Die Berechnung der Feldverstärkung ist letztlich ein typisches Streuproblem. Eine einfallende Primärwelle E_{inc} trifft auf einen Körper beliebiger Geometrie und erzeugt durch Ladungsverschiebung (Polarisation) ein Feld E_{in} im Inneren des Körpers sowie eine Sekundärwelle E_{gest} im Außenraum. Das totale Feld E_{tot} im Außenraum resultiert aus der Superposition von einfallender und gestreuter Welle:

$$E_{tot} = E_{inc} + E_{gest}.$$

Ein Streukörper wird im einfachsten Fall durch eine homogene, isotrope Kugel repräsentiert. GUSTAV MIE [42] entwickelte um 1908 eine analytische Lösung für die Streuung einer einfallenden ebenen Welle an einem solchen Körper. Der gewählte Lösungsansatz, namentlich der Übergang von kartesischen in sphärische Koordinaten, Separation der Variablen und Entwicklung der Sekundärwelle nach sphärischen, vektoriellen Wellenfunktionen (Multipole) findet sich in vielen analytischen und numerischen Verfahren wieder und wird kurz als MIE Theorie bezeichnet. Als Ursprung der Multipole wird, schon aus Symmetriegründen, der Mittelpunkt der Kugel gewählt. Die Koeffizienten der Reihenentwicklung lassen sich anhand der Randbedingungen für die tangentielle und senkrechte Komponente des elektrischen Feldes an der Kugeloberfläche analytisch bestimmen [43].

Die MIE Theorie ist auf homogene, isotrope Kugeln begrenzt. In weitergehenden Arbeiten wurde der Formalismus mehrfach erweitert. Kerker u.a. [44] entwickelten eine Streutheorie für magnetische Kugeln welche für Strahlung im IR and Mikrowellenbereich relevant ist. Eine Theorie für beschichtete dielektrische Kugeln wurde erstmals von Aden und Kerker [45] vorgestellt und später von Toon und Ackerman [46] verbessert. Ein Algorithmus für die Berechnung des Streufeldes einer zweifach beschichteten Kugel wurde von Kaiser und Schweiger [47] realisiert. Eine detaillierte Aufstellung der behandelten Probleme findet sich in [48].

Ähnlich der MIE Theorie ist auch ein Übergang in elliptische Koordinaten möglich. Hier läßt sich die Streuwelle durch einen Reihenansatz und analytische Bestimmung der Koeffizienten anhand der Randbedingungen gewinnen [49]. Diese Arbeit wurde ebenfalls für verschiedene Fälle generalisiert [50, 51, 52].

Numerische Methoden

Mit der rasanten Entwicklung der Computertechnologie gewinnen numerische oder semi-numerische Methoden zur Lösung von physikalischen und ingenieurwissenschaftlichen Problemstellungen zunehmend an Bedeutung. Die Komplexität der Aufgabenstellung ist hierbei

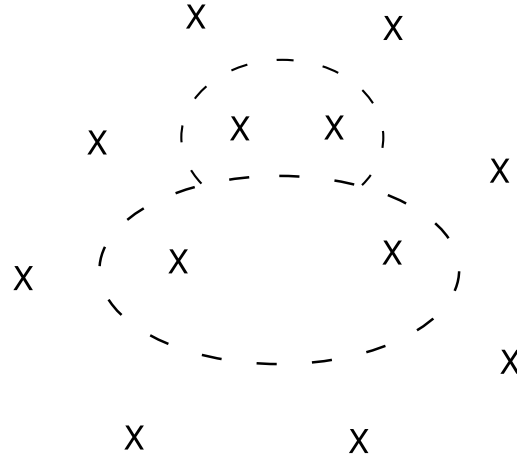


Abb. 3.1: *Generalized Multipole Technique*-Modell eines Streuproblems. Die Ursprünge der Multipolfunktionen sind durch \times gekennzeichnet, die Fitpunkte durch $-$.

in erster Linie durch die zur Verfügung stehende Rechenzeit und den vorhandenen Arbeitsspeicher begrenzt. Im folgenden soll ein kleiner Überblick bekannter numerischer Feldberechnungsmethoden gegeben werden.

Oberflächenbasierte Methoden

Die *Point Matching Method* wurde zur Berechnung der Streuung von Mikrowellen an Regentropfen entwickelt. Wie in der MIE Theorie erfolgt die Entwicklung des inneren und äußeren Feldes durch sphärische Vektorwellenfunktionen. Die Bestimmung der Koeffizienten wird jedoch nicht analytisch sondern numerisch durch Angleichen der Randbedingung mit der Methode des kleinsten Fehlerquadrates vorgenommen. Eine Zusammenfassung weiterer, MIE Theorie basierter, numerischer Methoden kann in [48] gefunden werden.

Eine relativ neue Technik ist die *Generalized Multipole Technique (GMT)*. Sie wurde von mehreren Gruppen unabhängig voneinander entwickelt [53, 54, 55, 56, 57]. Die in der MIE Theorie sowie deren numerischen Derivaten, verwendeten Vektorwellenfunktionen haben ihren Ursprung im Zentrum des Streukörpers. Diese Verfahren sind daher meist für rotationssymmetrische Strukturen geeignet. Bei der *GMT* erfolgt die Entwicklung nach Multipol-Funktionen, die ihren Ursprung an mehreren beliebigen Punkten haben. Abbildung 3.1 zeigt dies schematisch. Diese Methode ist im Prinzip für beliebige, dreidimensionale Probleme geeignet. Zusätzlich kann die Entwicklung nach andere Funktionen erfolgen, solange diese eine Lösung der Wellengleichung darstellen. Die Bestimmung der Reihenkoeffizienten erfolgt wieder durch Angleichung der Randbedingungen. In der Literatur sind verschiedene Bezeichnungen für die *GMT* geläufig. Am bekanntesten ist die Bezeichnung

Multiple Multipole Expansion (MMP) [56]. Weitere sind *Discrete Source Method (DSM)* [54], *Fictitious Force Method (FSM)* oder *Yasuura Method* [55].

In allen bisher vorgestellten Verfahren werden zur Bestimmung des Feldes im betrachteten Volumen nur die Randbedingungen zwischen den Bereichsgrenzen herangezogen. Die Felder an beliebigen Punkten abseits der Oberflächen lassen sich über die Reihendarstellung des Feldes direkt errechnen. Eine Diskretisierung des Berechnungsvolumens ist nicht notwendig. Diese Verfahren werden daher als oberflächenbasierte Methoden bezeichnet. Ihre Vorteile liegen u.a. im vergleichsweise geringen Speicherplatz- und Rechenzeitbedarf. Probleme treten vor allem bei komplizierten, nicht rotationssymmetrischen Streugeometrien auf. Einzig die *GMT* Methode ist prinzipiell zur Lösung solcher Aufgabenstellungen geeignet, da die Ursprünge der Entwicklungen vom Benutzer frei wählbar sind. Ähnliches gilt für die Art der Entwicklung (Multipole, evaneszente Welle, etc.). Eine schlechte Wahl von Basisfunktion oder Ursprung der Entwicklung beeinflusst das Konvergenzverhalten der Lösung erheblich. Die *GMT* erfordert daher eine gewisse Intuition bezüglich des zu erwartenden Ergebnisses, welches vor allem bei komplizierten Geometrien einige Erfahrung voraussetzt.

Volumenbasierte Methoden

Im Gegensatz zu den oberflächenbasierten Verfahren stehen die volumenbasierten Methoden, bei denen eine Diskretisierung des gesamten betrachteten Volumens erfolgt. Diese erhöht den Speicherplatzbedarf und die notwendige Rechenzeit erheblich. Bei der Diskreten Dipol Approximation (*Discrete Dipole Approximation*) [58] wird der Streukörper als eine räumliche Ansammlung von diskreten Dipolen auf einem kubischen Gitter betrachtet. Jeder Dipolzelle i wird eine komplexe Polarisierbarkeit α_i zugeordnet, die sich aus den Gitterabmessungen und den lokalen optischen Konstanten bestimmen läßt. Die Polarisierung P_i einer Zelle i hängt von dem elektrischen Feld E_i am Ort der Zelle ab:

$$P_i = \alpha_i E_i. \quad (3.2)$$

Das Feld setzt sich zusammen aus dem einfallenden Feld $E_{inc,i}$ und Beiträgen von allen anderen Dipolzellen $E_{other,i}$:

$$E_{other,i} = - \sum_{j \neq i} A_{ij} P_j. \quad (3.3)$$

Somit gilt:

$$\alpha_i^{-1} P_i + \sum_{j \neq i} A_{ij} P_j = E_{inc,i}. \quad (3.4)$$

Die Matrix A_{ij} beinhaltet alle Dipol-Dipol Wechselwirkungen in Abhängigkeit der Abstände der Dipole und ist somit voll besetzt. Gleichung 3.4 ist, unter Annahme eines Startwertes

für P_i , iterativ lösbar.

Eine weitere - sehr erfolgversprechende Methode - zur Behandlung von Streuproblemen ist die *Generalized Field Propagator Technique (GFPT)* [59, 60]. Hierbei werden die analytischen Eigenschaften der GREENSCHEN Funktionen genutzt. Basis dieses Verfahrens sind die LIPPMANN-SCHWINGER, sowie die DYSON Gleichung. Das resultierende Feld $\vec{E}(\vec{r})$ aus einfallender und gestreuter Welle ist gegeben durch:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_{inc}(\vec{r}) + \int_V G^0(\vec{r}, \vec{r}') k^2 \Delta\epsilon(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (3.5)$$

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_{inc}(\vec{r}) + \int_V G(\vec{r}, \vec{r}') k^2 \Delta\epsilon(\vec{r}') \vec{E}_{inc}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (3.6)$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = G^0(\vec{r}, \vec{r}') + \int_V G^0(\vec{r}, \vec{r}'') k^2 \Delta\epsilon(\vec{r}'') G(\vec{r}'', \vec{r}') d\vec{r}''. \quad (3.7)$$

$G^0(\vec{r}, \vec{r}')$ ist der GREENSCHE Tensor der Vektor-Wellengleichung für ein homogenes Referenzsystem (i.a. Vakuum). Entsprechend steht $G(\vec{r}, \vec{r}')$ für den GREENSCHEN-Tensor des kompletten Systems. $\vec{E}_{inc}(\vec{r})$ ist die einfallende Welle; \vec{k} der Wellenvektor im Vakuum. $\Delta\epsilon(\vec{r}'')$ ist die örtliche Differenz der dielektrischen Funktion von der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Referenzsystems (i.a. $\epsilon = 1$). Die Integration beschränkt sich auf das Volumen des Streukörpers, da die Differenz $\Delta\epsilon(\vec{r})$ für Punkte \vec{r} außerhalb des Streukörpers verschwindet. Gleichung 3.5 ist eine implizite Darstellung der resultierenden Welle, da das unbekannte Feld unter dem Integral erscheint. Gleichung 3.6 hingegen ist eine explizite Darstellung. Der unbekannte GREENSCHE Tensor wird iterativ mit Hilfe von Gleichung 3.7 bestimmt. Die zu berechnenden Streukörper werden in N Gitterzellen, mit jeweiligem Volumen ΔV_i und Position \vec{r}_i , mit $i = 1 \dots N$ diskretisiert. Das Integral in der ebenfalls impliziten Beziehung 3.7 (die unbekannte Größe $G(\vec{r}, \vec{r}')$ steht auch hier unter dem Integral) wird so in eine Summe überführt:

$$G_{i,j} = G_{i,j}^0 + \sum_{p=1}^N G_{i,p}^0 k^2 \Delta\epsilon_p G_{p,j} \Delta V_p. \quad (3.8)$$

$G_{p,j}$ und $\Delta\epsilon_p$ sind die diskreten Repräsentanten von $G(\vec{r}, \vec{r}')$ und $\Delta\epsilon(\vec{r}'')$ im Volumenteil ΔV_p .

Statt dieses Gleichungssystem für das komplette Gitter direkt zu lösen, wird in einem ersten Schritt nur eine Gitterzelle des Streukörpers berücksichtigt. Die Summe in Gleichung 3.8 reduziert sich auf einen einzigen Summanden und ist somit leicht zu bestimmen. Der aus der Gleichung resultierende GREENSCHE Tensor, $G_{i,j}^1$, der ebenfalls nur die erste Gitterzelle berücksichtigt, wird in einem nächsten Iterationsschritt als Tensor des Referenzsystems verwendet. Dieses Schema wird wiederholt bis alle Gitterzellen des Streukörpers berücksichtigt

wurden.

Die *GFPT* wurde erfolgreich auf verschiedenste Streuprobleme angewendet. Insbesondere berechneten Martin und Girad [61] die Intensitätsverstärkung einer lateral bestrahlten Sondenspitze aus Wolfram über einer Siliziumoberfläche bei einer Wellenlänge von 633 nm. Eine der am häufigsten verwendeten Methoden der Gattung der volumenbasierten Verfahren ist die *Finite Difference Time Domain Method (FDTD)*. Sie ist eng mit der im Zuge dieser Arbeit verwendeten *Finite Integration Technique (FIT)* verwandt, die in Abschnitt 3.1.3 vorgestellt wird. Auf eine nähere Darstellung der *FDTD*-Technik soll daher an dieser Stelle verzichtet werden.

3.1.2 Berechnung der Feldverstärkung mit analytischen Methoden

Ein in der Literatur häufig verwendetes Modell, welches Anfang der 80er Jahre zur theoretischen Erklärung der *Surface Enhanced Raman Scattering, SERS* entwickelt wurde, ist das sogenannte Ellipsoidmodell. Das Nanopartikel (hier die Rastersondenspitze) wird in erster Näherung durch ein leitendes Ellipsoid (Halbachsen $a, b \leq \lambda/2\pi$) ersetzt. Zur weiteren Vereinfachung nimmt man die elektrostatische Näherung nach RAYLEIGH an. Sind die Abmessungen des Ellipsoids klein gegenüber der Wellenlänge der einfallenden Strahlung, so können Retardierungseffekte vernachlässigt werden. Das Ellipsoid erfährt zu jedem Zeitpunkt t über seinen kompletten Querschnitt ein homogenes äußeres Feld. Die auftretenden Felder und Potentiale lassen sich mit Hilfe der LAPLACE Gleichung und der entsprechenden Randbedingungen beschreiben. Durch den Übergang in elliptische Koordinaten läßt sich das Problem analytisch lösen. Unter Vorgabe einer Strahlungspolarisation des Laserfeldes parallel zur Längsachse des Ellipsoids ist das Feld innerhalb des Ellipsoids gegeben durch:

$$E_{ins} = \frac{E_o}{1 + (\epsilon(\omega) - 1)A}. \quad (3.9)$$

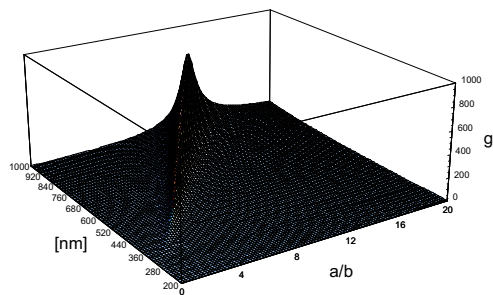
Aufgrund der Stetigkeitsbedingung für E an der Grenzfläche folgt daraus unmittelbar für das Feld an den Spitzen des Ellipsoids:

$$E_{tip} = \epsilon(\omega)E_{ins}. \quad (3.10)$$

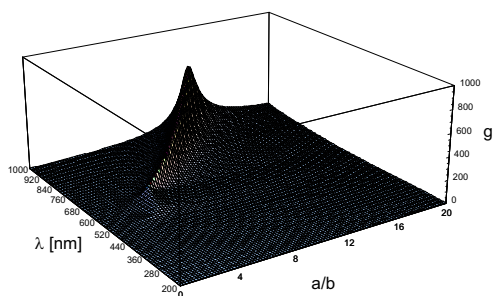
Die Geometrie des Ellipsoids (Halbachsenverhältnis a/b) wird über den Formfaktor A berücksichtigt. Dieser errechnet sich aus der Beziehung:

$$A = \frac{ab^2}{2} \int_0^\infty \frac{1}{(a^2 + s)^{3/2}(b^2 + s)} ds. \quad (3.11)$$

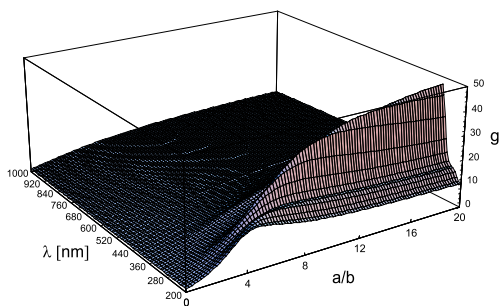
Er verläuft zwischen 0 und 1 und beträgt bspw. für eine Kugel $1/3$. Abbildung 3.2 zeigt die nach diesem einfachen Modell berechnete Feldverstärkung g beispielhaft für verschiedene



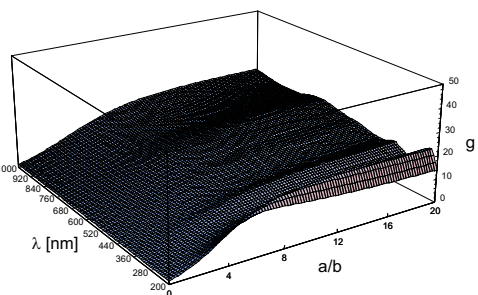
(a) Silber



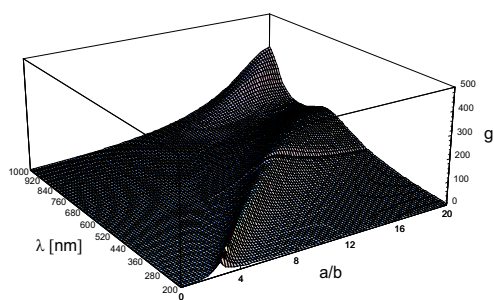
(b) Gold



(c) Silizium



(d) Wolfram



(e) Aluminium

Abb. 3.2: Feldverstärkung an einem Ellipsoid errechnet nach dem Ellipsoidmodell

Materialien in Abhängigkeit von der Wellenlänge und dem Halbachsenverhältnis. Demnach ist die größte Verstärkung für die Edelmetalle Silber und Gold zu erwarten. Die Lage der Maxima der Feldverstärkungskurve (Plasmonenresonanz) zeigt für diese Metalle eine deutliche Abhängigkeit von Halbachsenverhältnis und Wellenlänge und ist bestimmt durch die Beziehung:

$$1 + (Re[\epsilon(\omega_{res})] - 1)A = 0. \quad (3.12)$$

Entsprechend errechnet sich das Feld innerhalb des Partikels bei Resonanz zu:

$$E_{ins} = -i \frac{E_o}{Im[\epsilon(\omega_{res})]A}. \quad (3.13)$$

Im Resonanzfall schwingen inneres und einfallendes Feld mit einer Phasenverschiebung von $\pi/2$. Die in diesem Modell berechnete Intensitätsverstärkung bei Resonanz reicht von einigen 10 bei Silizium und Wolfram bis 10^6 bei Silber und Gold. Die errechneten Werte stimmen gut mit den beobachteten Werten bei der SERS auf rauen Oberflächen überein.

Die Grenzen dieses Modells für die Verwendung zur Berechnung der Feldverstärkung an laserbestrahlten Rastersondenspitzen sind offensichtlich. Die verwendeten Spitzen weisen i.a. eine von einem Ellipsoid deutlich abweichende Geometrie auf. Die Abmessungen der Sondenspitzen befinden sich bereits im Grenzbereich der quasistatischen Näherung. Weiterhin wird das Vorhandensein eines Substrats in diesem Modell nicht berücksichtigt.

3.1.3 Numerische Methoden

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der Randelemente *Boundary Element Method (BEM)* und die Methode der *Finiten Integration Technique (FIT)* zur Berechnung der Feldverstärkung verwendet. Beide sollen im folgenden detailliert vorgestellt werden.

Berechnung mittels Boundary Element Method (BEM)

Zum Auffinden des elektrischen Potentials φ innerhalb eines quellenfreien, homogenen Bereiches mit gegebenen Randbedingungen muß, unter Annahme der quasistatischen Näherung, die LAPLACESCHE Potentialgleichung $\nabla^2 \varphi(\vec{x}) = 0$ gelöst werden. Für inhomogene Bereiche läßt sich das Problem in stückweise homogene Bereiche zerlegen. Für die Bereichsgrenzen im Inneren erhält man zusätzliche Rand- bzw. Stetigkeitsbedingungen für das Potential und dessen Normalenableitung:

$$\varphi_l = \varphi_r \quad (3.14)$$

$$\epsilon_r \frac{\partial \varphi_r}{\partial n} = -\epsilon_l \frac{\partial \varphi_l}{\partial n}. \quad (3.15)$$

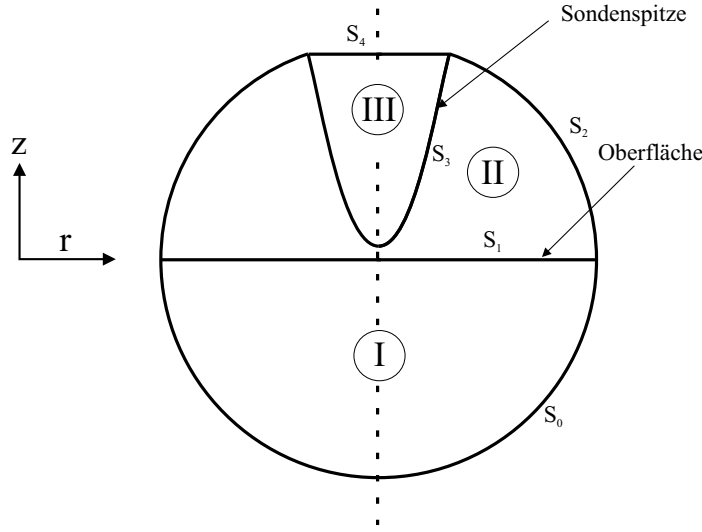


Abb. 3.3: Geometrie

Zum Auffinden einer eindeutigen Lösung muß das Potential oder die Ableitung des Potentials an den Außengrenzen des Bereichs vorgegeben werden.

Im Zuge dieser Arbeit wurde das elektrische Potential für die in Abbildung 3.3 dargestellte Spitzen-Substrat-Geometrie numerisch gelöst. Die Potentiale φ_0 , φ_2 und φ_4 entlang der Außenbegrenzung der Geometrie ($S_0 - S_2 - S_4$) wurden in geeigneter Weise vorgegeben [62]. Zur weiteren Vereinfachung wurde das Problem als rotationssymmetrisch um die z-Achse betrachtet. Eine effiziente Methode zur Lösung der LAPLACE Gleichung für einen geschlossenen Bereich mit stückweise homogenen Teilbereichen bei gegebenen Randbedingungen, ist die *Boundary Element Method (BEM)*.

Grundlagen der BEM

Das elektromagnetische Potential an einem beliebigen Punkt \vec{x} innerhalb eines Gebietes D oder auf seiner Begrenzung S läßt sich mit Hilfe der GREENSCHEN Funktion $G(\vec{x}, \vec{x}')$ ausdrücken durch:

$$\alpha(\vec{x})\varphi(\vec{x}) = \int_S G(\vec{x}, \vec{x}') \frac{\partial \varphi(\vec{x}')}{\partial n} dS(\vec{x}') - \int_S \frac{\partial G(\vec{x}, \vec{x}')}{\partial n} \varphi(\vec{x}') dS(\vec{x}') \quad (3.16)$$

mit:

$$\alpha(\vec{x}) = \begin{cases} 0 & \text{für alle } \vec{x} \text{ außerhalb von } D \\ 1 & \text{für alle } \vec{x} \text{ innerhalb von } D \\ 1/2 & \text{für alle } \vec{x} \text{ auf einem stetigen Teilstück von } S \\ \omega/4\pi & \text{wenn } \vec{x} \text{ ein Eckpunkt von } S \text{ ist} \end{cases} .$$

ω ist der Raumwinkel der von S eingeschlossen wird. Die GREENSCHE Funktion ist die Lösung der POISSON Gleichung

$$\nabla^2 G(\vec{x}, \vec{x}') = -\delta(\vec{x} - \vec{x}')$$

für das Vakuum, mit der DIRACSCHEN Deltafunktion als Störfunktion und ist gegeben durch:

$$G(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{1}{4\pi|\vec{x} - \vec{x}'|}. \quad (3.17)$$

Gleichungen 3.16 und 3.17 lassen sich als Startpunkt für die numerische Berechnung der Feldverteilung nutzen. Die Ränder der in Abbildung 3.3 dargestellten Teilbereiche I , II und III werden in jeweils N -Punkte diskretisiert. Gleichung 3.16 läßt sich somit in eine Summenschreibweise überführen:

$$\alpha_i \varphi_i + \sum_{j=1}^N \varphi_j \int_{s_j} \frac{\partial G(x_i, x_j)}{\partial n_j} ds_j = \sum_{j=1}^N \frac{\partial \varphi_j}{\partial n} \int_{s_j} G(x_i, x_j) ds_j \quad (3.18)$$

mit $i, j = 0 \dots N$. Diese Beziehung gilt für jeden Teilbereich. Die Integrale unter den Summen lassen sich numerisch integrieren, da $G(\vec{x}, \vec{x}')$ bekannt ist, und als Elemente einer Matrixgleichung auffassen:

$$H\varphi = Ge \quad (3.19)$$

mit:

$$H_{ij} = \int_{s_j} \frac{\partial G(x_i, x_j)}{\partial n_j} ds_j, \quad G_{ij} = \int_{s_j} G(x_i, x_j) ds_j, \quad e_j = \frac{\partial \varphi_j}{\partial n}.$$

Die Gleichungen für die Teilbereiche lassen sich unter Einführung der Indizes s und k zu einer globalen Matrixgleichung zusammenfassen [62]:

$$\begin{pmatrix} G_{00} & -H_{01} & -G_{01}/\varepsilon_s & 0 & 0 & 0 & 0 \\ G_{10} & -H_{11} & -G_{11}/\varepsilon_s & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -H_{11} & G_{11} & G_{12} & G_{13} & -H_{13} & 0 \\ 0 & -H_{21} & G_{21} & G_{22} & G_{23} & -H_{23} & 0 \\ 0 & -H_{31} & G_{31} & G_{32} & G_{33} & -H_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -G_{33}/\varepsilon_t & -H_{33} & G_{34} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -G_{43}/\varepsilon_t & -H_{43} & G_{44} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} e_1 \\ \varphi_1 \\ e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ \varphi_3 \\ e_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{00}\varphi_0 \\ H_{10}\varphi_0 \\ H_{12}\varphi_2 \\ H_{22}\varphi_2 \\ H_{32}\varphi_2 \\ H_{34}\varphi_4 \\ H_{44}\varphi_4 \end{pmatrix}. \quad (3.20)$$

G_{sk} und H_{sk} sind rechteckige Matrizen, deren Größe von der Anzahl der Diskretisierungspunkte auf den Domängrenzen S_s und S_k bestimmt wird. ε_t und ε_s stehen für die Permittivität des Spitzen- und Substratmaterials.

Berechnungen und Ergebnisse

Gleichung 3.20 lässt sich mittels des GAUSSSCHEN Algorithmus auswerten. Die Berechnung wurde für verschiedene Spitzengeometrien und Materialien durchgeführt. Zur Bestimmung des Potentials auf den Außengrenzen wurde die Geometrie in Abbildung 3.3 ohne Spitze betrachtet. Mit Hilfe der *Fresnelschen* Beziehungen lässt sich das elektrische Feld, welches durch Reflektion und Transmission einer ebenen Welle an der Substratoberfläche entsteht, berechnen. Nach Mittelung um die z-Achse erhält man für das \vec{E} -Feld die Beziehung:

$$E_r = iE_o \cos \theta_0 J_1(kr \sin \theta_0) \left[e^{-ikz \cos \theta_0} - \frac{\epsilon_s \cos \theta_0 - \sqrt{\epsilon_s - \sin^2 \theta_0}}{\epsilon_s \cos \theta_0 + \sqrt{\epsilon_s - \sin^2 \theta_0}} e^{ikz \cos \theta_0} \right] \quad (3.21)$$

$$E_z = iE_o \sin \theta_0 J_0(kr \sin \theta_0) \left[e^{-ikz \cos \theta_0} + \frac{\epsilon_s \cos \theta_0 - \sqrt{\epsilon_s - \sin^2 \theta_0}}{\epsilon_s \cos \theta_0 + \sqrt{\epsilon_s - \sin^2 \theta_0}} e^{ikz \cos \theta_0} \right] \quad (3.22)$$

für $z > 0$ und

$$E_r = iE_o J_1(kr \sin \theta_0) \frac{\cos \theta_0 \sqrt{\epsilon_s - \sin^2 \theta_0}}{\epsilon_s \cos \theta_0 + \sqrt{\epsilon_s - \sin^2 \theta_0}} e^{-ikz \sqrt{\epsilon_s - \sin^2 \theta_0}} \quad (3.23)$$

$$E_z = E_o J_0(kr \sin \theta_0) \frac{\sin 2\theta_0}{\epsilon_s \cos \theta_0 + \sqrt{\epsilon_s - \sin^2 \theta_0}} e^{-ikz \sqrt{\epsilon_s - \sin^2 \theta_0}} \quad (3.24)$$

für $z < 0$.

Hierbei ist $k = 2\pi/\lambda$ die Wellenzahl und θ_0 der Einfallswinkel in Bezug zur Oberflächennormalen des Substrats.

Da die Feldverteilung und -verstärkung eine deutliche Abhängigkeit von allen wählbaren Parametern (Materialeigenschaften, Einfallswinkel der Strahlung, Spitzengeometrie, Abstand zur Oberfläche etc.) aufweist, werden im folgenden nur einige exemplarische Ergebnisse der Berechnungen vorgestellt. Abbildung 3.4 zeigt den Betrag der elektrischen Feldstärke entlang der Spitzenoberfläche für eine Silberspitze über einer Goldoberfläche für verschiedene Geometrien. Alle Koordinaten sind auf die RAYLEIGH Länge normiert. Der Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt $1/40 R^* \approx 2.1 \text{ nm}$, der Einfallswinkel der Laserstrahlung im Bezug zur Flächennormalen 70° und die Bestrahlungswellenlänge 532 nm . Für Spitzen mit einem Apex-Krümmungsradius unter 10 nm (Abbildung 3.4(a)) ist die Feldverstärkung auf ein Gebiet von wenigen nm Durchmesser lokalisiert. Für größere Apexradien und abgeflachte Spitzen (Abbildung 3.4(b)-3.4(d)) reduziert sich die Amplitude bei gleichzeitiger Verbreiterung der Feldverteilung. Abbildung 3.5 zeigt die Feldverstärkung am Spitzenapex für verschiedene Materialkombinationen und Spitzengeometrien in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die zur Berechnung genutzten Geometrien sind in Abbildung 3.6 zu sehen.

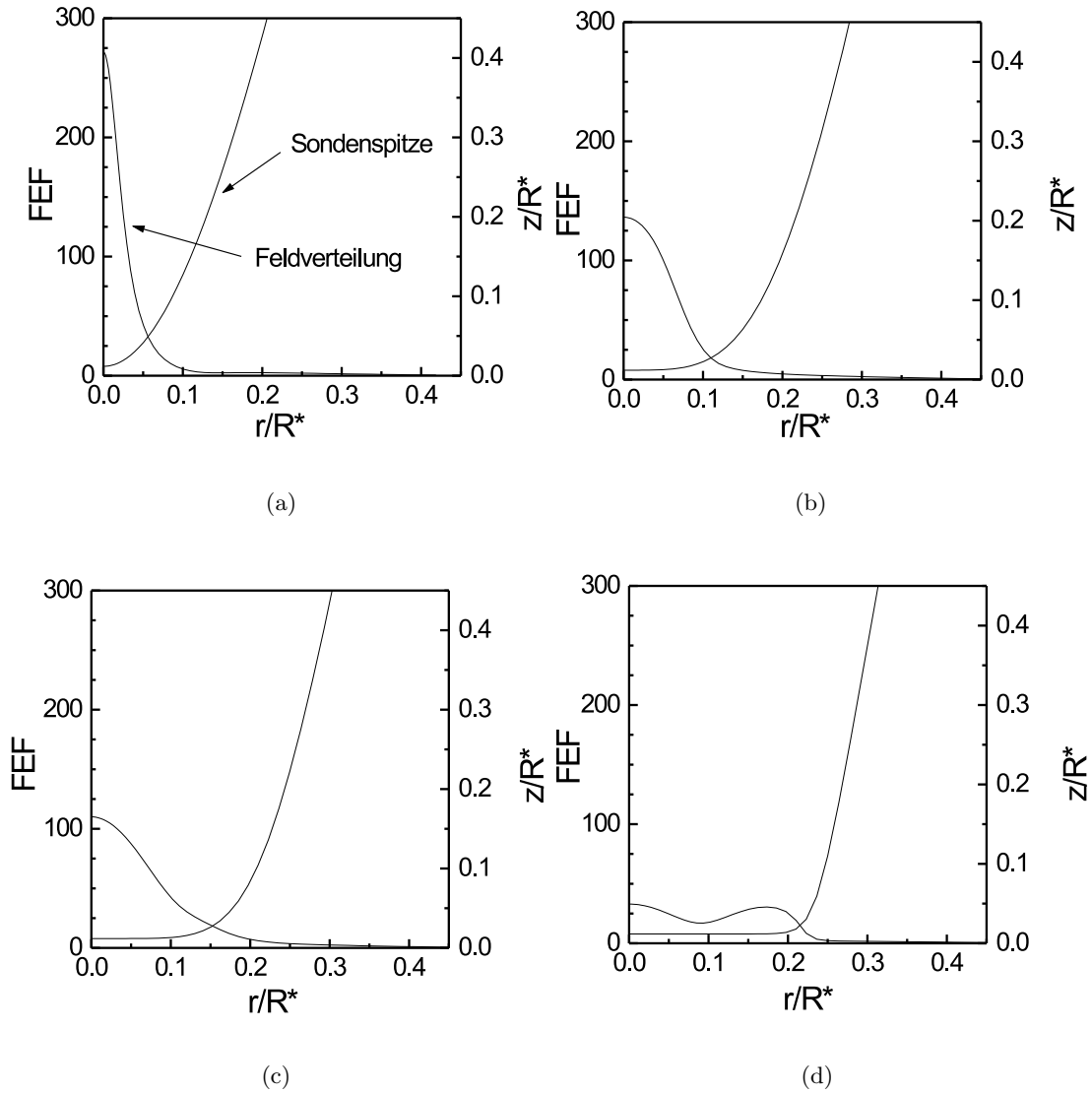
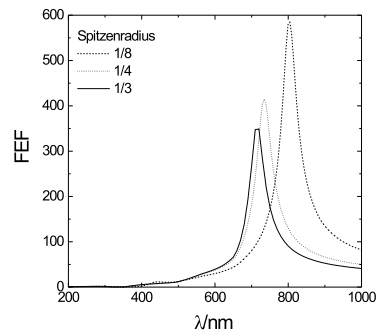
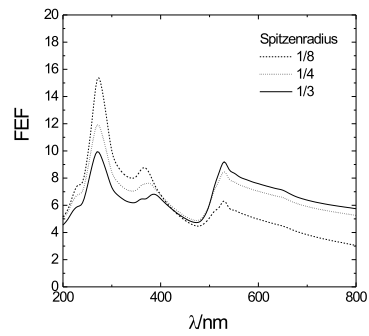


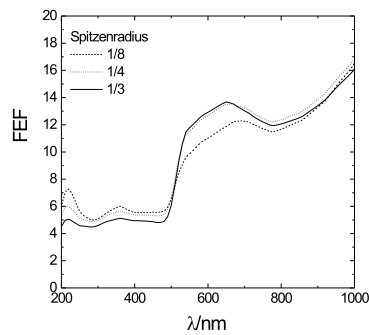
Abb. 3.4: Betrag der elektrischen Feldstärke entlang der Spitzenoberfläche einer RTM-Spitze für verschiedene Spitzenformen. Der Feldverstärkungsfaktor (*field enhancement factor*, FEF) beschreibt die auf die Feldstärke der einfallenden Strahlung normierte Feldstärke. Abstand zwischen Spitze und Probe: $1/40R^*$ Spitzenmaterial: Silber, Probenmaterial: Gold, Bestrahlungswellenlänge: 532 nm , Einfallswinkel der Laserstrahlung: 70°



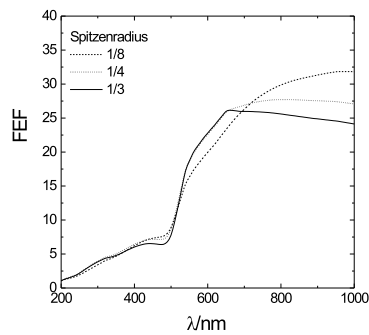
(a) Silber



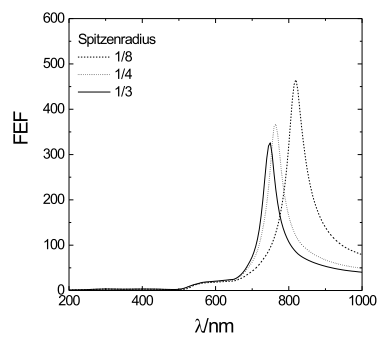
(b) Silizium



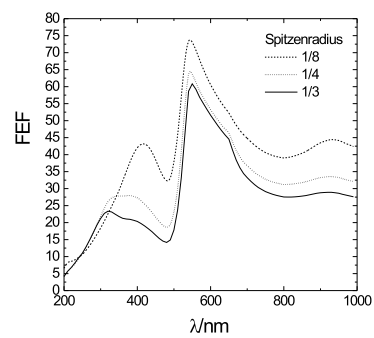
(c) Wolfram



(d) Platin



(e) Gold



(f) Aluminium

Abb. 3.5: Betrag der elektrischen Feldstärke entlang der Spitzenoberfläche einer RTM-Spitze für verschiedene Materialien in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der Feldverstärkungsfaktor (*field enhancement factor*, *FEF*) beschreibt die auf die Feldstärke der einfallenden Strahlung normierte Feldstärke.

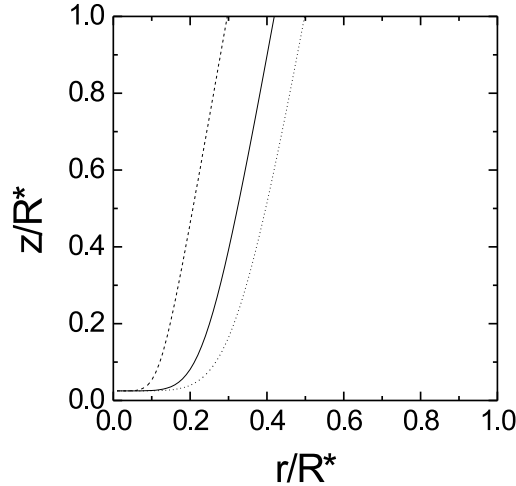


Abb. 3.6: Spitzenform für Berechnungen in Abbildung 3.5

Für die Kombination Silberspitze/Goldsubstrat bildet sich ein Maximum für die Feldverstärkung (Plasmonenresonanz) im Bereich zwischen $700 - 900 \text{ nm}$ aus. Mit zunehmendem Apexradius verschiebt sich das Maximum der Resonanz zu kleineren Wellenlängen. Zusätzlich verringert sich die Feldüberhöhung. Dieses Ergebnis stimmt sowohl qualitativ als auch quantitativ mit den Beobachtungen aus der *quasi statischen* Näherung (Ellipsoidmodell) überein (Abbildung 3.2(a)). Die Plasmonenresonanz ist in beiden Fällen eine Funktion von Wellenlänge und Geometrie und verschiebt sich mit kleiner werdendem Krümmungsradius zu kleineren Wellenlängen. Für die *BEM*-Berechnungen ergibt sich, aufgrund der Anwesenheit des Substrats, eine etwas höhere Feldüberhöhung bei Resonanz. Ein anderes Bild ergibt sich für die Feldverstärkung einer Siliziumspitze über einem Goldsubstrat, die in Abbildung 3.5(b) zu sehen ist. Das Maximum der Resonanz befindet sich, unabhängig von der Spitzengeometrie, knapp unter 300 nm . Zusätzlich ist eine Nebenresonanz bei 370 nm zu beobachten. Auch dieses Resultat deckt sich gut mit den Berechnungen aus dem Ellipsoidmodell, welches ebenfalls zwei, vom Formfaktor unabhängige, Maxima bei 300 und 370 nm zeigt. Die zweite Nebenresonanz bei 550 nm kann nicht im Ellipsoidmodell beobachtet werden. Diese Resonanz ist ausschließlich auf das Goldsubstrat zurückzuführen. Verwendet man ein Siliziumsubstrat verschwindet diese Nebenresonanz. Abbildung 3.5(c) zeigt die Feldverstärkung für eine Wolframspitze über einer Goldoberfläche. Wie im Ellipsoidmodell ist auch hier keine Plasmonenresonanz zu beobachten. Die Feldüberhöhung steigt mit größeren Wellenlängen an und hängt nur schwach von der Spitzengeometrie ab. Ähnliches ist für Platin und Aluminium zu erwarten. Abbildung 3.7 zeigt die Abhängigkeit der Feldverstärkung einer Wolframspitze über einem Goldsubstrat in Abhängigkeit vom Abstand h . Die Feldüberhöhung wächst linear mit dem reziproken Abstand $1/h$. Für große Abstände konvergiert die Feldverstärkung zu dem Wert

für eine freie Spitze/Ellipsoid. Als Schwachpunkte der Berechnung mittels *BEM* sind aufzuführen: Die Vernachlässigung von Retardierungseffekten (*quasi statische* Näherung), die angenommene Zylindersymmetrie sowie Zweifel an der Exaktheit des angenommenen elektrischen Potentials an der Außengrenze des Bereiches.

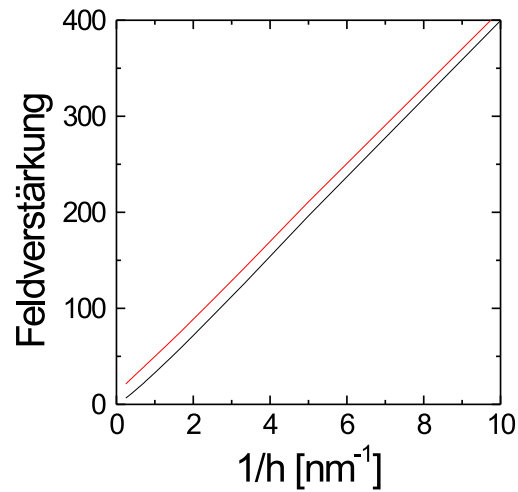
Berechnung mittels der Methode der Finiten Integration

Eine weitere Methode zur numerischen Lösung von elektromagnetischen Problemstellungen ist die *Finite Integration Technique*, (*FIT*). Sie ist eng mit der bereits oben erwähnten *Finite Difference Time Domain Technique* verwandt und geht zurück auf einen Ansatz von Yee [63]. Die *FIT* wurde in den letzten Jahren vor allem von Weiland [64, 65, 66] u.a. weiterentwickelt.

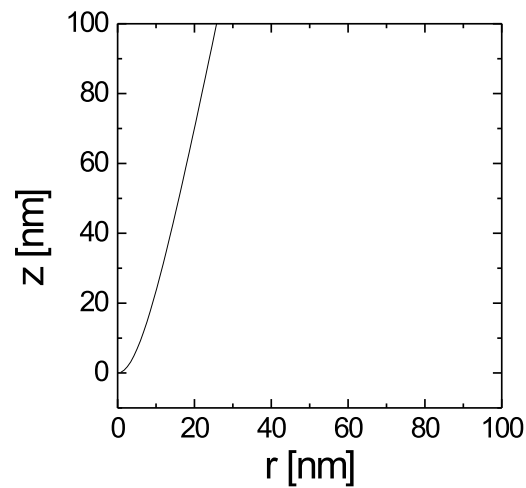
Die *Finite Integration Technique* löst die MAXWELLSCHEN Gleichungen in ihrer integralen Schreibweise für eine gegebene Geometrie. Sie hat sich bei der Berechnung von makroskopischen elektromagnetischen Feldern bspw. in der Beschleunigerphysik und der Elektrotechnik (z.B. Antennendesign, elektromagnetische Verträglichkeit) bewährt. Bedingt durch die steigenden Forschungsaktivitäten in der Nanotechnologie gibt es seit kurzem zunehmende Bestrebungen, die *FIT* auch für die Nahfeldoptik an Nanoobjekten einzusetzen [67, 68].

Grundlagen der FIT

Wie bereits erwähnt, werden alle elektromagnetischen Phänomene durch die MAXWELLSCHEN Gleichungen und die dazugehörigen Materialgleichungen beschrieben. Zur numerischen Lösung dieser Gleichungen mit Hilfe der *FIT* erfolgt zunächst eine Diskretisierung des zu untersuchenden Raumvolumens in zwei zueinander *duale Gitter* (G, \tilde{G}). Dabei besteht jedes Gitter aus einer Vielzahl einzelner Zellen. Das Gitter ist dabei so gewählt, daß jede Zelle des einen Gitters einen Knoten (Eckpunkt) des anderen Gitters umschließt. Weiterhin wird jede Fläche des einen Gitters von einer Kante des anderen Gitters durchstoßen (vgl. Abbildung 3.8). Zellen, Knoten, Flächen und Kanten der zueinander dualen Gitter werden mit Hilfe eines Induzierungssystems gekennzeichnet. Dabei wird die Induzierung der Kanten und Flächen der zueinander dualen Gitter derart gewählt, daß die Indizes für die Kanten des einen Gitters gleich den Indizes der von ihnen durchstoßenen Flächen des anderen Gitters sind. Ebenso numerieren die Knoten des einen Gitters die Zellen des anderen und umgekehrt. Für jede Gitterzelle behalten die MAXWELLSCHEN Gleichungen ihre Gültigkeit. Die Integrale lassen sich als Summe der Einzelintegrale über das Gitter auffassen.

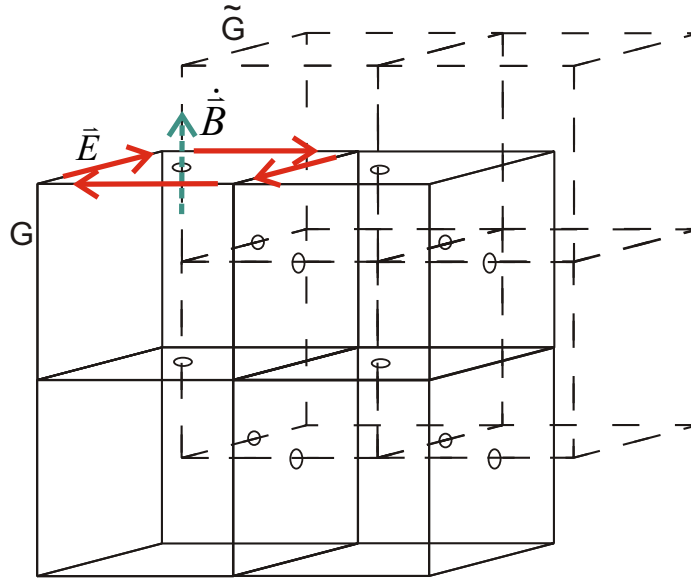


(a) Feldverstärkung unter der Spitze als Funktion des Abstandes zur Goldoberfläche. Die untere Gerade entspricht der Feldverstärkung auf dem Substrat, die obere Gerade der Feldverstärkung an der Spitze.



(b) Form der verwendeten Sondenspitze

Abb. 3.7: Feldverstärkung unter einer Wolframspitze in Abhängigkeit vom Abstand zur Goldoberfläche.


 Abb. 3.8: Diskretisierung für numerische Berechnung durch *duales Gittersystem*

Die Summenformulierung der MAXWELLSCHEN Gleichungen für ein *duales Gitter* stellt sich wie folgt dar:

$$\sum_{i \in I_j} c_{ji} \cdot V_{E,i} = -\dot{\tilde{F}}_{B,j} \quad (3.25)$$

$$\sum_{j \in J_i} c_{ij} \cdot \tilde{V}_{H,j} = \tilde{F}_{J,i} + \dot{\tilde{F}}_{D,i} \quad (3.26)$$

$$\sum_{i \in I_k} c_{ki} \cdot \tilde{F}_{D,i} = \tilde{Q}_k \quad (3.27)$$

$$\sum_{j \in J_z} c_{zj} \cdot \tilde{F}_{B,j} = 0. \quad (3.28)$$

$V_{E,i}$ steht hier bspw. für das Wegintegral des elektrischen Feldes entlang einer Kante und hat die Einheit einer Spannung. Die Indizierungsmenge I_j gibt an, welche Spannungsintegrale der Kanten zu einem Umlauf zu addieren sind, um die magnetische Flußänderung durch die Fläche j zu erhalten. Entsprechend ist $\tilde{V}_{H,j}$ das Wegintegral der magnetischen Feldstärke entlang der Kante j des Gitters. Die Tilde (\sim) deutet dabei an, daß die Summierung über das *duale Gitter* erfolgte. $\tilde{F}_{J,i}$ und $\dot{\tilde{F}}_{D,i}$ sind der Strom bzw. die Änderung der dielektrischen Verschiebung durch die Flächen i . $\tilde{F}_{D,i}$ ist das Integral der dielektrischen Verschiebung über die Fläche i des Gitters, \tilde{Q}_k die Ladung innerhalb der Zelle k und $\tilde{F}_{B,j}$ das Flächenintegral des \vec{B} -Feldes über die Fläche j . Die Summen lassen sich in Form von Matrixgleichungen

schreiben, indem man Spannungen und Flüsse, entsprechend ihrer Indizes, zu Vektoren ordnet. Die Vorfaktoren c_{ji} und c_{ij} der Rotationsgleichungen stellen Matrizen dar, deren von Null verschiedene Elemente über die Spaltenindizes aussagen, welche Spannungen mit welchem Vorzeichen zu einem Umlauf zu summieren sind:

$$c_{ij} \Rightarrow \tilde{\mathbf{C}} \quad (3.29)$$

$$c_{ji} \Rightarrow \mathbf{C}. \quad (3.30)$$

\mathbf{C} und $\tilde{\mathbf{C}}$ werden im folgenden als Rotationsmatrizen bezeichnet. Analog lassen sich auch die Vorfaktoren $c_{k,i}$ und $c_{z,j}$ zu Divergenzmatrizen \mathbf{S} und $\tilde{\mathbf{S}}$ zusammenfassen, die angeben, welche Flüsse mit welchem Vorzeichen zu addieren sind, um die Ladung innerhalb einer Zelle zu erhalten. Die MAXWELLSCHEN Gleichungen lassen sich demnach durch folgende Matrixschreibweise präsentieren:

$$\mathbf{C}\mathbf{V}_E = -\dot{\mathbf{F}}_B \quad (3.31)$$

$$\tilde{\mathbf{C}}\tilde{\mathbf{V}}_H = \tilde{\mathbf{F}}_J + \dot{\tilde{\mathbf{F}}}_D \quad (3.32)$$

$$\tilde{\mathbf{S}}\tilde{\mathbf{F}}_D = \tilde{\mathbf{Q}} \quad (3.33)$$

$$\tilde{\mathbf{S}}\tilde{\mathbf{F}}_B = 0. \quad (3.34)$$

Diese Gleichungen gelten exakt, da keinerlei Näherungen gemacht wurden. Die analytischen Eigenschaften der Rotation und Divergenz eines Vektorfeldes bleiben in der Matrixschreibweise erhalten. So gilt:

$$\tilde{\mathbf{S}} \cdot \tilde{\mathbf{C}} = 0 \quad (3.35)$$

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{C} = 0. \quad (3.36)$$

Dies entspricht der Tatsache, daß die Divergenz der Rotation eines Vektorfeldes 0 ist. Aufgrund der dualen Induzierung haben die Rotationsmatrizen die Eigenschaft, daß \mathbf{C} und $\tilde{\mathbf{C}}$ zueinander transponiert sind:

$$\mathbf{C} = \tilde{\mathbf{C}}^T. \quad (3.37)$$

Die obigen Gleichungen treffen Aussagen über Flüsse und Spannungen. Hieraus lassen sich Aussagen über die Mittelwerte der elektrischen Feldstärke entlang einer Kante in Richtung der Kantentangente oder über den Mittelwert der Flußdichte und ihrer Zeitableitung in

Rotations Gleichungen	
Faradaysches Induktionsgesetz:	$\mathbf{C}\mathbf{D}_s\mathbf{e} = -\mathbf{D}_A\dot{\mathbf{b}}$
Amperesches Durchflutungsgesetz:	$\tilde{\mathbf{C}}\tilde{\mathbf{D}}_s\mathbf{h} = \tilde{\mathbf{D}}_A(\dot{\mathbf{d}} + \mathbf{j})$
Divergenz Gleichungen	
Coulombsches Gesetz:	$\tilde{\mathbf{S}}\tilde{\mathbf{D}}_A\mathbf{d} = \tilde{\mathbf{D}}_V\rho$
Nichtexistenz magnetischer Ladungen:	$\mathbf{S}\mathbf{D}_A\mathbf{b} = \mathbf{0}$

Tab. 3.3: Matrixschreibweise als computerkompatible Reformulierung der MAXWELLSCHEN Gleichungen und Materialgleichungen (Maxwell Grid Equation)

Richtung der Flächennormalen ableiten. Umgekehrt lassen sich Spannungen und Flußintegrale über die Feldmittelwertgrößen beschreiben. So ist bspw.:

$$V_{E,i} = \int_{K_i} \vec{E} \cdot d\vec{s} = e_i \cdot s_i \quad (3.38)$$

$$F_{B,j} = \int_{F_j} \vec{B} \cdot d\vec{A} = b_j \cdot A_j. \quad (3.39)$$

Dies gilt entsprechend für alle weiteren Integrale. Die Beziehungen zwischen Spannungen und Flüssen einerseits, und den Feldmittelwertgrößen (e, d, j, r, b, h) andererseits, lassen sich durch Matrizen beschreiben, die die Gittergeometrie widerspiegeln. Die Geometriekoeffizienten (Kantenlängen, Facetteninhalte, Zellvolumina) lassen sich entsprechend ihrer Indizes in diagonale Geometriematrizen zusammenfassen. Die ursprünglichen MAXWELLSCHEN Gleichungen lassen sich demnach durch einen Satz von Matrixgleichungen repräsentieren, die in Tab. 3.3 dargestellt sind. Jede dieser Matrixgleichungen ist das diskrete Analogon zu einer der ursprünglichen Gleichungen. Zusammen mit den diskretisierten Materialgleichungen erhält man so eine *computerkompatible* Reformulierung der MAXWELLSCHEN Gleichungen, die auch als *Maxwell Grid Equation (MGE)* bezeichnet werden.

Alle Eigenschaften elektromagnetischer Felder, wie Ladungserhaltung, Energieerhaltung, Gauß- und Stokes Theorem etc., bleiben für die diskreten Lösungen der *MGE* erhalten.

Aus den bisherigen Betrachtungen lassen sich für den Einsatz der FIT in der Nahfeldoptik folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Mit der *FIT* lassen sich nur Aussagen über die Feldmittelwertgrößen gewinnen. Dies bedeutet aber nicht, daß sich die wahren Felder nicht besser als stückweise konstante Vektorfelder ermitteln lassen. Sind die Feldmittelwerte auf dem Gitter bekannt, lassen sich durch geeignete Methoden die wahren Felder durch Nachbearbeitung approximieren. Hierbei muß man die aus der Differentialform der MAXWELLSCHEN Gleichungen folgenden Eigenschaften der Felder berücksichtigen (z.B. die Stetigkeitsbedingungen) ohne die integralen Werte (Feldmittelwertgrößen) zu verändern.
- Die Abmessungen der einzelnen Gitterzellen sind so zu wählen, daß das elektrische Feld über eine Zelle nicht zu stark variiert. Dies gilt insbesondere für die hier gegebene Problemstellung der Nahfeldoptik, da sich lokal stark ändernde Felder (evaneszente Wellen, Skineffekt) zu berücksichtigen sind. Dies bedeutet jedoch, daß die Anzahl der Zellen entsprechend steigt.

Das System von Matrixgleichungen läßt sich sowohl im Zeit- als auch im Frequenzbereich lösen. Es liegt die Vermutung nahe, daß, für monochromatische Anregung, die Lösung im Frequenzraum die der im Zeitraum vorzuziehen ist. Aufgrund des Lösungsalgorithmus, auf den im folgenden näher eingegangen werden soll, erweist sich aber, daß sich die Lösung im Zeitraum deutlich einfacher gestaltet.

Lösung der Gleichungen im Zeitbereich

Zur Lösung des Matrixsystems wird die Zeitachse in äquidistante Zeitschritte dt unterteilt. Die Mittelwertvektoren \mathbf{e} und \mathbf{b} werden zu unterschiedlichen Zeiten t betrachtet, die einen halben Zeitschritt auseinander liegen:

$$\mathbf{e}(t) = \mathbf{e}(n \cdot dt) = \mathbf{e}(n) \quad (3.40)$$

$$\mathbf{b}(t + \frac{dt}{2}) = \mathbf{b}(n \cdot dt + \frac{dt}{2}) = \mathbf{b}(n + \frac{1}{2}). \quad (3.41)$$

Die Ableitungen der Mittelwertvektoren nach der Zeit werden durch den diskreten linearen Operator erster Ordnung ersetzt. Es gilt:

$$\dot{\mathbf{b}}(n + \frac{1}{2}) = \frac{\mathbf{b}(n + 1) - \mathbf{b}(n)}{dt} \quad (3.42)$$

$$\dot{\mathbf{e}}(n) = \frac{\mathbf{e}(n + \frac{1}{2}) - \mathbf{e}(n - \frac{1}{2})}{dt}. \quad (3.43)$$

Durch Einsetzen in die Matrixgleichungen und Umformen, ergeben sich für das magnetische Feld folgende Beziehungen:

$$\mathbf{C}\mathbf{D}_s\mathbf{e}(n + \frac{1}{2}) = -\mathbf{D}_A\dot{\mathbf{b}}(n + \frac{1}{2}) \quad (3.44)$$

$$\mathbf{C}\mathbf{D}_s\mathbf{e}(n + \frac{1}{2}) = -\mathbf{D}_A \frac{\mathbf{b}(n+1) - \mathbf{b}(n)}{dt} \quad (3.45)$$

$$\mathbf{b}(n+1) = \mathbf{b}(n) - dt \cdot \mathbf{D}_A^{-1} \mathbf{C}\mathbf{D}_s\mathbf{e}(n + \frac{1}{2}). \quad (3.46)$$

Das magnetische Feld zum Zeitpunkt $n+1$ läßt sich durch eine einfache Matrixmultiplikation aus dem magnetischen Feld zum Zeitpunkt n und aus dem elektrischen Feld zum Zeitpunkt $n + \frac{1}{2}$ errechnen. Für das elektrische Feld ergibt sich:

$$\tilde{\mathbf{C}}\tilde{\mathbf{D}}_s\mathbf{h}(n) = \tilde{\mathbf{D}}_A(\dot{\mathbf{d}}(n) + \mathbf{j}(n)) \quad (3.47)$$

$$\tilde{\mathbf{C}}\tilde{\mathbf{D}}_s\mathbf{D}_\mu^{-1}\mathbf{b}(n) = \tilde{\mathbf{D}}_A(\mathbf{D}_\epsilon\dot{\mathbf{e}}(n) + \mathbf{D}_\sigma\mathbf{e}(n)). \quad (3.48)$$

Dies reduziert sich im verlustfreien Fall ($\sigma = 0$) auf:

$$\mathbf{e}(n + \frac{1}{2}) = \mathbf{e}(n - \frac{1}{2}) + dt \cdot \mathbf{D}_\epsilon^{-1} \tilde{\mathbf{D}}_A^{-1} \tilde{\mathbf{C}}\tilde{\mathbf{D}}_s\mathbf{D}_\mu^{-1}\mathbf{b}(n). \quad (3.49)$$

Der allgemeine Fall für verlustbehaftete Medien ist komplexer. Wie ersichtlich, werden zur Berechnung des elektrischen Feldes zum Zeitpunkt $n + \frac{1}{2}$ zusätzlich zu dem elektrischen Feld zum Zeitpunkt $n - \frac{1}{2}$ und dem magnetischen Feld zum Zeitpunkt n noch das (nicht bekannte) elektrische Feld zum Zeitpunkt n benötigt. Dieses Problem läßt sich lösen, indem die Differentialgleichung innerhalb eines Zeitschrittes gelöst wird, wobei das \vec{B} -Feld als konstant angesehen wird. In diesem Fall ergibt sich für das neue \vec{E} -Feld die ebenfalls rekursive Beziehung:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}(n + \frac{1}{2}) = \mathbf{D}_\alpha \cdot \mathbf{e}(n - \frac{1}{2}) + \mathbf{D}_\sigma^{-1} \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{D}_\alpha) \\ \cdot \tilde{\mathbf{D}}_A^{-1} \tilde{\mathbf{C}}\tilde{\mathbf{D}}_s\mathbf{D}_\mu^{-1}\mathbf{b}(n) \end{aligned} \quad (3.50)$$

mit der Übergangsmatrix:

$$\mathbf{D}_\alpha = \exp(-dt \cdot \mathbf{D}_\epsilon^{-1} \mathbf{D}_\sigma) \quad (3.51)$$

Die Exponentialfunktion der $n \times n$ Matrix $-dt \cdot \mathbf{D}_\epsilon^{-1} \mathbf{D}_\sigma$ ist über die Reihendarstellung der Exponentialfunktion definiert. Es gilt:

$$\exp(-dt \cdot \mathbf{D}_\epsilon^{-1} \mathbf{D}_\sigma) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{dt^m (\mathbf{D}_\epsilon^{-1} \mathbf{D}_\sigma)^m}{m!} \quad (3.52)$$

Für Diagonalmatrizen reduziert sich dies auf eine elementweise Definition:

$$\mathbf{A} = \exp(\mathbf{M}) \quad \Leftrightarrow \quad \begin{cases} a_{i,j} = 0 & \text{für } i \neq j \\ a_{i,j} = \exp(m_{i,j}) & \text{für } i = j \end{cases} \quad (3.53)$$

Der erste exponentielle Term in Gleichung 3.50 entspricht dem Abklingen (Dämpfung) des Feldes durch OHMSCHE Verluste. $\mathbf{D}_\epsilon/\mathbf{D}_\sigma$ hat die Einheit einer Zeit und spiegelt die Relaxationszeit wieder. Das rekursive Berechnungsschema, welches sich in Gleichung 3.46 und 3.50 ausdrückt, wird auch als *leap-frog* Schema bezeichnet.

Die Methode des Zustandsraumes

Das oben beschriebene *leap-frog* Schema eignet sich zur Berechnung von elektromagnetischen Feldern in verlustbehafteten Medien. Durch den gewählten Ansatz ist die Lösung nur für Materialien mit einem positiven Realteil der Permittivität stabil und somit für die meisten Metalle bei optischen Frequenzen nicht geeignet. Ein negativer Realteil führt zu ebenfalls negativen Elementen in der Matrix \mathbf{D}_ϵ . Die Diagonalelemente der Übergangsmatrix werden größer 1 und der Dämpfungsterm in Gleichung 3.50 verliert seine physikalische Bedeutung als Relaxation.

Ein weitergehender Lösungsansatz, der auch für einen negativen Realteil in der Permittivität ein stabiles Lösungsverhalten zeigt, ist die *Methode des Zustandsraums* (engl. *state space* [69]). Ursprünglich wurde dieser Ansatz für dispersive Materialien und breitbandige Anregungen entwickelt. Mit diesem Formalismus lassen sich im Prinzip Dispersionen n -ter Ordnung berücksichtigen. Realisiert wird dies durch die Einführung interner Zustandsvariablen. Eine lineare Differentialgleichung n -ter Ordnung läßt sich in ein System von n gekoppelten Differentialgleichungen 1-ter Ordnung überführen [69]. Die Zustandsvariablen sind die Kopplungsterme zwischen den Differentialgleichungen. Durch räumliche Diskretisierung werden die Zustandsvariablen in Zustandsvektoren \mathbf{z} überführt. Dispersionen bis 2-ter Ordnung werden durch die allgemeine Gleichung:

$$\epsilon(\omega) = \beta_2 + \frac{\beta_0 + i\omega\beta_1}{\alpha_0 + i\omega\alpha_1 - \omega^2\alpha_2} \quad (3.54)$$

charakterisiert. Durch geeignete Wahl der Parameter α_i und β_i lassen sich hierdurch die grundlegenden Dispersionen nach LORENTZ, DEBYE und DRUDE beschreiben. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Ausgehend von dieser Gleichung, läßt sich mit der Methode des Zustandsraumes ein System aus vier gekoppelten, rekursiven Gleichungen entwickeln[70, 71]:

$$\mathbf{b}^{n+1} = \mathbf{b}^n - dt\mathbf{D}_A^{-1}\mathbf{C}\mathbf{D}_s\mathbf{e}^{n+1/2} \quad (3.55)$$

$$\mathbf{z}_2^{n+1} = \mathbf{D}_{exp2}\mathbf{z}_2^n + (\mathbf{I} - \mathbf{D}_{exp2})\mathbf{D}_{\alpha_1}^{-1}(-\mathbf{D}_{\alpha_0}\mathbf{z}_1^{n+1/2} + \mathbf{D}_{b_2}\mathbf{e}^{n+1/2}) \quad (3.56)$$

$$\mathbf{e}^{n+3/2} = \mathbf{D}_{exp1}\mathbf{e}^{n+1/2} + (\mathbf{I} - \mathbf{D}_{exp1})(-\mathbf{D}_{b_1}^{-1}\mathbf{z}_2^{n+1} + \mathbf{D}_{b_1}^{-1}\tilde{\mathbf{D}}_A^{-1}\tilde{\mathbf{C}}\tilde{\mathbf{D}}_s\mathbf{D}_\mu^{-1}\mathbf{b}^{n+1}) \quad (3.57)$$

	Debye	Drude	Debye 2. Ordnung	Lorentz
α_0	0	0	$\frac{1}{\tau_1 \tau_2}$	ω_0^2
α_1	$\frac{1}{\tau}$	ν_c	$\frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_1 \tau_2}$	δ
α_2	1	1	1	1
β_0	0	$\epsilon_0 \Delta \epsilon \omega_p^2$	$\epsilon_0 \frac{\Delta \epsilon_1 + \Delta \epsilon_2}{\tau_1 \tau_2}$	$\epsilon_0 \Delta \epsilon \omega_0^2$
β_1	$\epsilon_0 \frac{\Delta \epsilon}{\tau}$	0	$\epsilon_0 \frac{\Delta \epsilon_1 \tau_2 + \Delta \epsilon_2 \tau_1}{\tau_1 \tau_2}$	0
β_2	$\epsilon_0 \epsilon_\infty$	$\epsilon_0 \epsilon_\infty$	$\epsilon_0 \epsilon_\infty$	$\epsilon_0 \epsilon_\infty$

Tab. 3.4: Koeffizienten der Dispersionsmodelle bis zur zweiten Ordnung für Gleichung 3.54

$$\mathbf{z}_1^{n+3/2} = \mathbf{z}_1^{n+1/2} + dt \mathbf{z}_2^{n+1} + dt \mathbf{D}_{b_1} \frac{1}{2} (\mathbf{e}^{n+3/2} + \mathbf{e}^{n+1/2}) \quad (3.58)$$

mit:

$$\mathbf{D}_{b_1} = \mathbf{D}_{\beta_1} - \mathbf{D}\sigma \quad , \quad \mathbf{D}_{b_2} = \mathbf{D}_{\beta_0} - \mathbf{D}_{\alpha_1} \mathbf{D}_{\beta_1} \quad , \quad \mathbf{D}_{exp_1} = \exp(-\mathbf{D}_{\beta_2}^{-1} \mathbf{D}_{b_1} dt)$$

$$\text{und } \mathbf{D}_{exp_2} = \exp(-\mathbf{D}_{\alpha_1} dt).$$

Die Exponentialfunktionen der Matrizen sind, wie nach Gleichung 3.53, elementweise definiert. Die Elemente der Matrizen \mathbf{D}_{α_i} und \mathbf{D}_{β_i} leiten sich aus der Dispersionsgleichung 3.54 ab. In \mathbf{D}_{b_1} wird noch eine zusätzliche, statische Leitfähigkeit berücksichtigt. Metalle genügen bei optischen Frequenzen der DRUDE Dispersion. Insbesondere gilt: $\epsilon_\infty = 1$, $\Delta \epsilon = 1$ und $\beta_1 = 0$. Weiterhin sind ν_c und ω_p die Kollision- und Plasmafrequenzen des entsprechenden Metalls. Für die DRUDE Dispersion vereinfacht sich das oben genannte Gleichungssystem 3.55–3.58. Aufgrund von $\beta_1 = 0$ reduziert sich \mathbf{D}_{exp_1} in Gleichung 3.57 auf die Einheitmatrix \mathbf{I} und $\mathbf{I} - \mathbf{D}_{exp_1}$ auf eine Nullmatrix. Da in den letzten beiden Termen von 3.57 jedoch die Inverse von \mathbf{D}_{b_1} enthalten ist, folgt nach L'HOSPITAL:

$$\lim_{\beta_1 \rightarrow 0} (\mathbf{I} - \mathbf{D}_{exp_1}) \cdot \mathbf{D}_{b_1}^{-1} = \mathbf{I}. \quad (3.59)$$

Obiges Gleichungssystem schreibt sich für die DRUDE-Dispersion entsprechend:

$$\mathbf{b}^{n+1} = \mathbf{b}^n - dt \mathbf{D}_A^{-1} \mathbf{C} \mathbf{D}_s \mathbf{e}^{n+1/2} \quad (3.60)$$

$$\mathbf{z}_2^{n+1} = \mathbf{D}_{exp_2} \mathbf{z}_2^n + (\mathbf{I} - \mathbf{D}_{exp_2}) \mathbf{D}_{\alpha_1}^{-1} (-\mathbf{D}_{\alpha_0} \mathbf{z}_1^{n+1/2} + \mathbf{D}_{b_2} \mathbf{e}^{n+1/2}) \quad (3.61)$$

$$\mathbf{e}^{n+3/2} = \mathbf{e}^{n+1/2} - \mathbf{z}_2^{n+1} + \tilde{\mathbf{D}}_A^{-1} \tilde{\mathbf{C}} \tilde{\mathbf{D}}_s \mathbf{D}_\mu^{-1} \mathbf{b}^{n+1} \quad (3.62)$$

$$\mathbf{z}_1^{n+3/2} = \mathbf{z}_1^{n+1/2} + dt \mathbf{z}_2^{n+1}. \quad (3.63)$$

Numerische Abschätzung und Stabilitätsbetrachtung

Bei der oben vorgestellten Methode erfolgt eine Diskretisierung im Raum- und Zeitbereich. Die maximale Anzahl von Gitterpunkten wird in erster Linie durch den zur Verfügung stehenden Speicher begrenzt. Die verwendeten Matrizen sind Diagonal- oder Bandmatrizen. Dies erlaubt eine effiziente, platzsparende Speicherung, da alle Matrixelemente, die einen gewissen Abstand von der Hauptdiagonalen haben, null sind. Bei Verwendung orthogonaler Gitter sind die Matrizen, deren Inverse zur Lösung benötigt werden, ausschließlich Diagonalmatrizen (das Inverse einer Bandmatrix wäre voll besetzt). Geometrien mit mehreren Millionen Gitterzellen und der entsprechend quadratischen Anzahl von Matrixelementen werfen daher keine Probleme bezüglich des Speicherplatzbedarfes auf. Je nach Materialeigenschaften werden pro 1 Millionen Gitterzellen 60 – 100 MByte Speicher benötigt. Auf *state of the Art* PC-Plattformen lassen sich somit Probleme in der Größenordnung von 10 – 15 Millionen Gitterzellen bearbeiten. Auf Großrechnern erhöht sich die Gitterzellenanzahl entsprechend. Nahfeldoptische Problemstellungen beschränken sich im allgemeinen auf ein Gebiet mit einer lateralen Abmessung in der Größenordnung der Wellenlänge λ . Bei einer Zellenanzahl von mehreren Millionen ergibt sich eine lineare Diskretisierung von $\sqrt[3]{15 \cdot 10^6}$, also mehreren hundert Zellen pro Wellenlänge. Die Gitterzellendichte ist über das Berechnungsgebiet variierbar und läßt sich in kritischen Gebieten (bspw. Bereiche mit hoher Absorption) vervielfachen. Tabelle 5.1 zeigt zum Vergleich die Skintiefe einiger Metalle bei optischen Frequenzen. Alle im folgenden berechneten Geometrien wurden so definiert, daß die Gitterkonstanten deutlich kleiner als die Skintiefe waren (typische Einstellung : $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 5 \text{ nm}$).

Die benötigte Rechenzeit skaliert sowohl mit der Gitterzellendichte als auch mit der Schrittweite dt . Wird die Schrittweite zu groß gewählt, werden die Rekursionsgleichungen instabil. Die maximale stabile Schrittweite dt ist eine Funktion des minimalen Gitterzellenabstands in jede Raumrichtung Δx , Δy und Δz . Für dispersionsfreie Medien gilt [72]:

$$dt \leq dt_0 = \frac{1}{c \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}}}. \quad (3.64)$$

Für dispersionsbehaftete Medien reduziert sich die maximale stabile Schrittweite. Nach [70] gilt für DRUDE Medien:

$$dt \leq dt_{Drude} = \frac{dt_0}{\sqrt{(1 + \omega_p^2 \frac{dt_0^2}{4})}}. \quad (3.65)$$

Für einen minimalen Gitterzellenabstand von 5 nm ergibt sich, bei einer Wellenlänge von 532 nm bei Aluminium, bezogen auf die Periodendauer t_p , ein maximal stabiler Zeitschritt von $dt_{Drude} = \frac{t_p}{185}$.

Ergebnisse

Die Berechnungen wurden mit den kommerziellen Programmen MAFIA (Solving of MAXwell Equation by Finite Integration Algorithm) und MicroWave Studio der Firma COMPUTER SIMULATION TECHNOLOGIE, CST durchgeführt. Für ein lateral bestrahltes Ellipsoid mit einem Halbachsenverhältnis von 4/1 (Polarisation der Strahlung entlang der Ellipsoidlängsachse) ergibt sich nach in der quasistatischen Näherung (Halbachsen $a, b \ll \lambda/2\pi$) mit den optischen Konstanten von Wolfram bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ eine theoretische Feldverstärkung von ca. 10. Das Ergebnis der numerischen Berechnung in Abbildung 3.9 zeigt die Energiedichteverteilung um das o.g. Wolfram-Ellipsoid als zeitliche Sequenz in Schritten der einfallenden Phase. Die Abmessungen des Ellipsoids wurden zwar deutlich kleiner als die Wellenlänge gewählt, bewegen sich aber bereits im Grenzbereich der quasistatischen Näherung. Die Berechnungen wurden für eine Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$ durchgeführt. Die Anregung erfolgte durch eine seitlich auf das Ellipsoid fallende, ebene Welle, die linear entlang der Hauptachse des Ellipsoids polarisiert ist. Die errechnete Feldverstärkung beträgt ca. 8 (Intensitätsverstärkung = 64) und stimmt damit gut mit dem analytischen Ergebnis der quasistatischen Näherung überein. Bei der Diskussion des Ergebnisses nach Abb. 3.9 ist deutlich zu sehen, daß die einfallende und die am Ellipsoid gestreute Welle, wie bei verlustbehafteten Materialien mit komplexer Dielektrizitätskonstante zu erwarten, außer Phase schwingen. Ebenfalls plausibel ist die Wellenfrontverformung der ebenen Welle durch Interferenz zwischen einfallender und gestreuter Welle.

Die Berechnungen wurden für verschiedene Materialien wiederholt, wobei die Abmessungen des Ellipsoids weiter reduziert wurden (Halbachsenradien $\lambda/80$ $\lambda/20$). Abbildung 3.10(b) und 3.10(c) zeigt die Feldverteilung für Ellipsoide aus Aluminium und Silber bei der gleichen Anregungswellenlänge. Die Intensitätsverstärkung gegenüber der anregenden Welle beträgt 350 für Aluminium und 10^4 für Silber. Auch diese Werte decken sich gut mit den analytischen Ergebnissen. Abbildung 3.11 zeigt die Feldverstärkung des analytischen Modells für eine Wellenlänge von 532 nm in Abhängigkeit vom Formfaktor A . Ein anderes Bild ergibt sich, wenn die Abmessungen des Ellipsoids so gewählt werden, daß man sich außerhalb der quasistatischen Näherung befindet. Abbildung 3.12 zeigt die untere Hälfte eines solchen, lateral bestrahlten, extrem länglichen Wolframellipsoids. Die Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung ist entlang der Längsachse des Ellipsoids gewählt. Eine derartige Geometrie kommt der einer Rastersondenspitze aus der Tunnelmikroskopie, wie sie in der FOLANT-Technik eingesetzt wird, recht nahe. Die numerisch errechnete Intensitätsverstärkung ist mit 16 jedoch erheblich geringer als das Resultat der quasistatischen Näherung. Deutlich erkennbar ist in Abb. 3.12 weiterhin die Phasenverschiebung zwischen einfallender und gestreuter Welle, die wie oben erklärt werden kann.

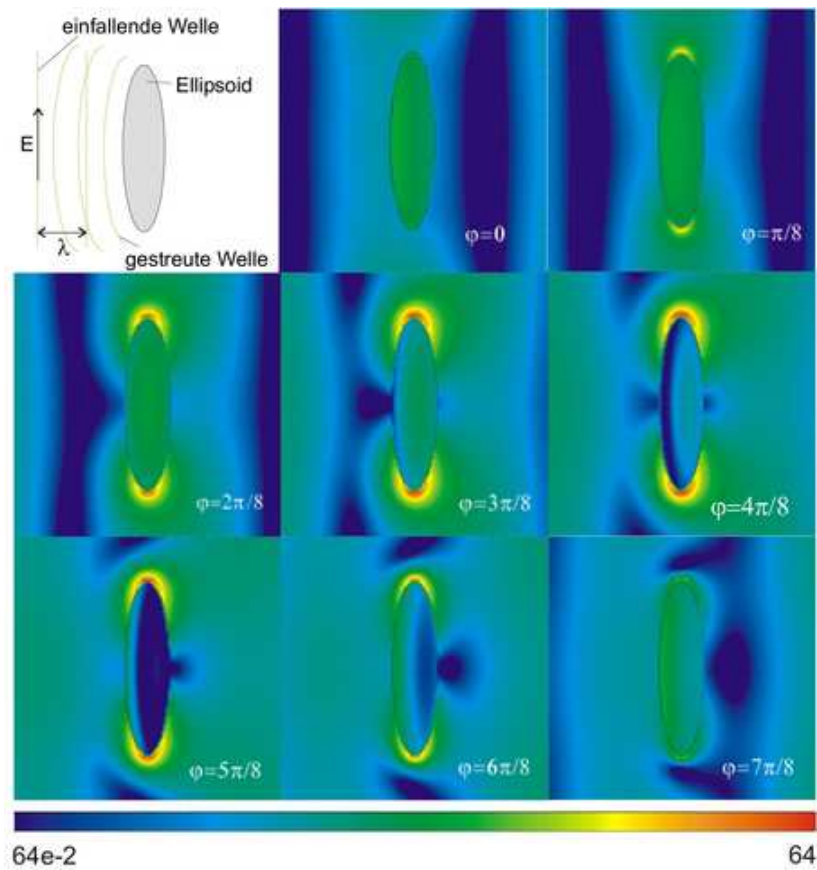
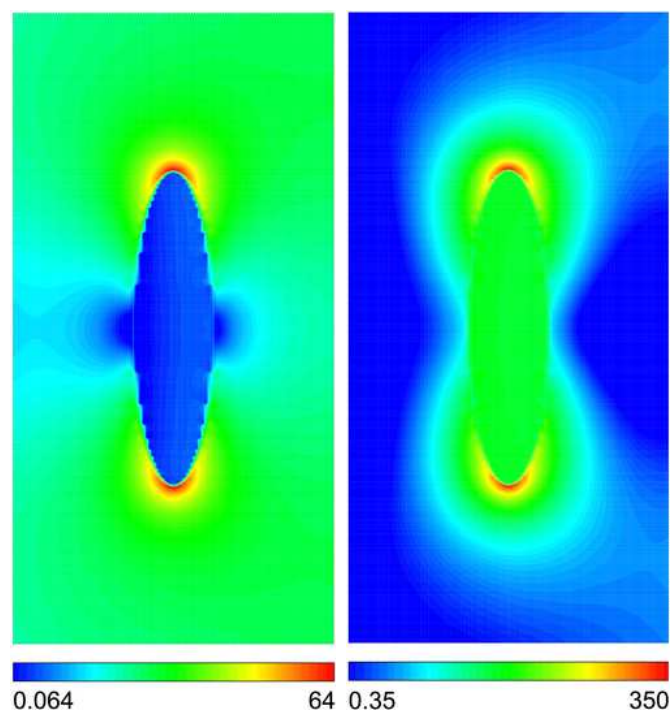
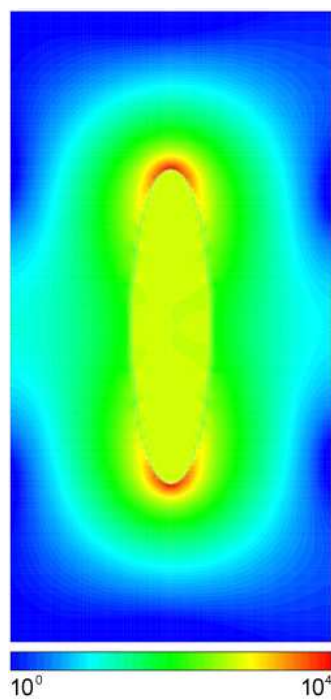


Abb. 3.9: Streuung einer ebenen Welle an einem Ellipsoid aus Wolfram. Die einfallende Welle ist entlang der Hauptachse des Ellipsoids polarisiert.



(a) Wolfram Ellipsoid

(b) Aluminium Ellipsoid



(c) Silber Ellipsoid

Abb. 3.10: Numerisch berechnete Intensitätsverstärkung für Ellipsoide aus verschiedenen Materialien

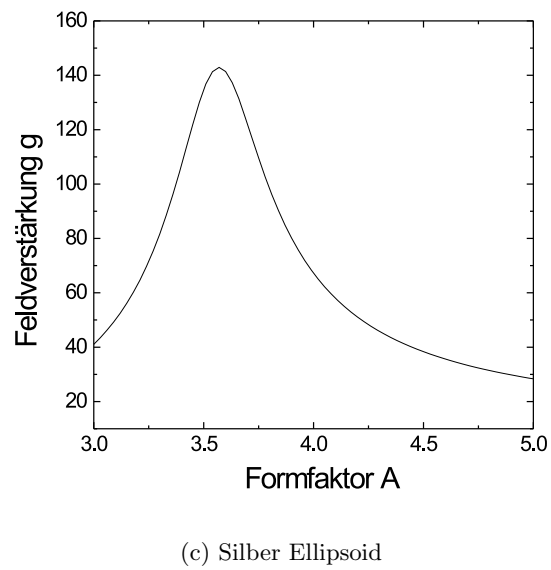
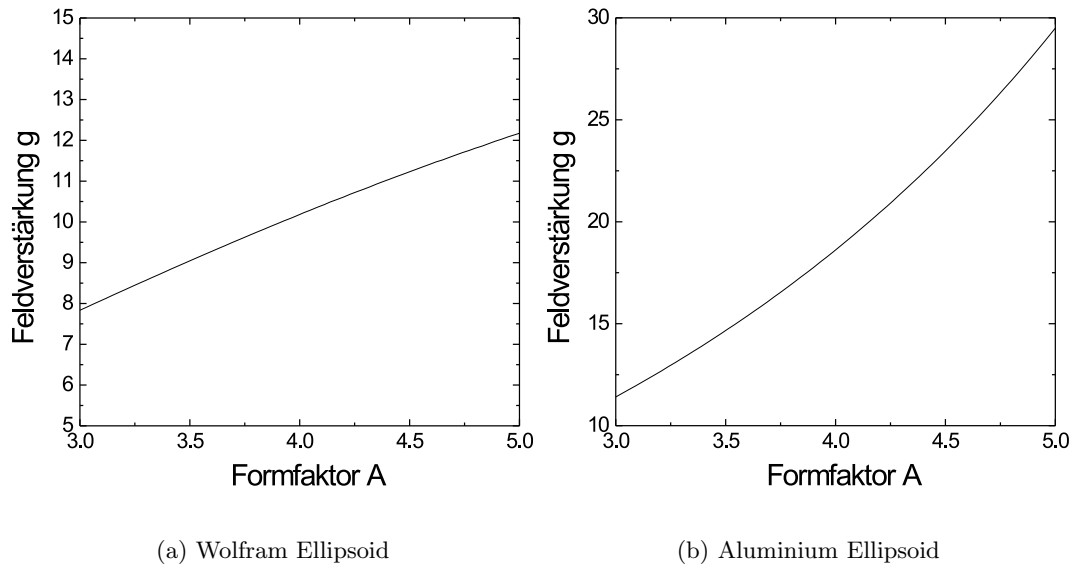


Abb. 3.11: Feldverstärkung an einem Ellipsoid mit einem Halbachsenverhältnis von 4 für verschiedene Materialien berechnet nach der *quasi statischen* Näherung

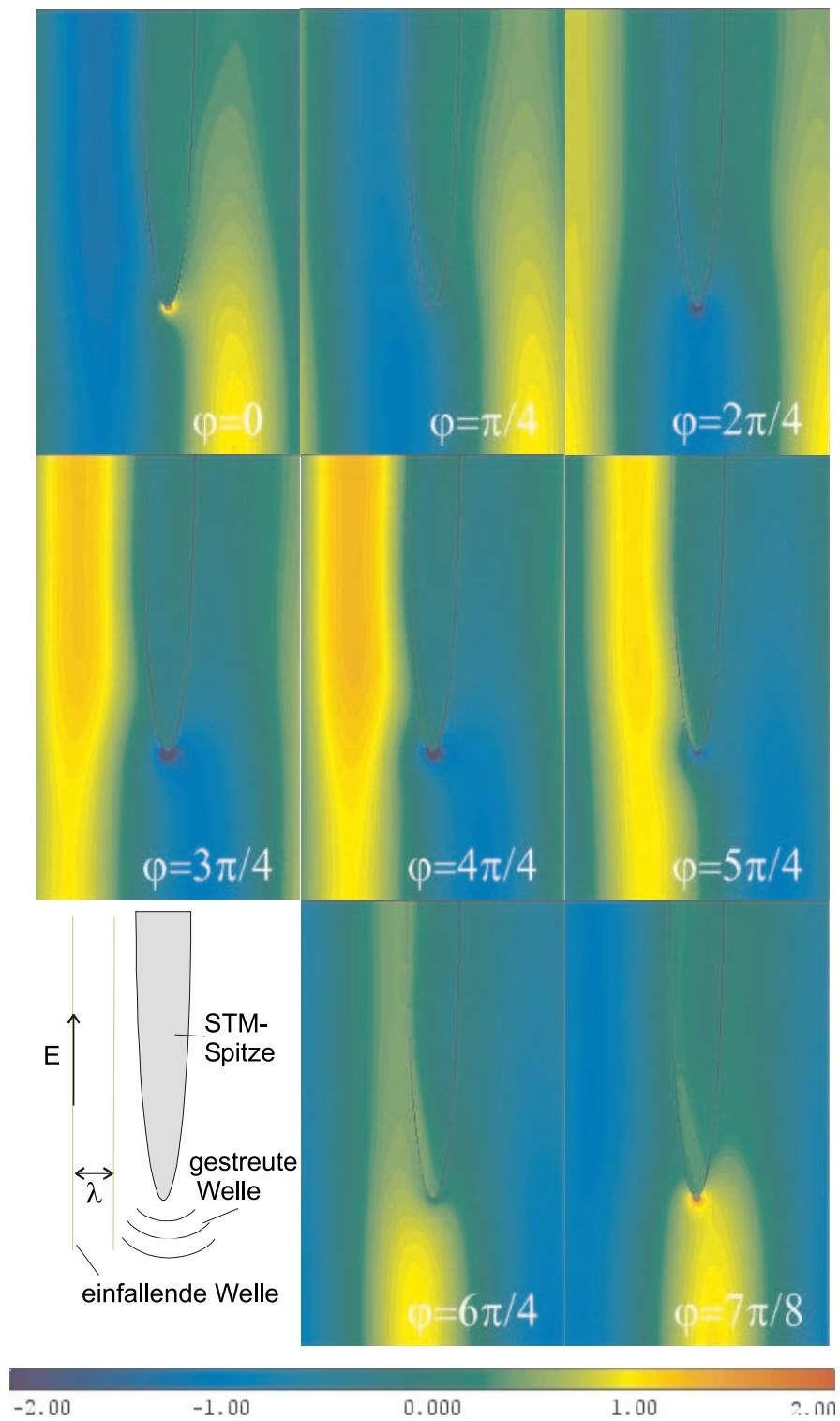


Abb. 3.12: Streuung einer ebenen Welle an einer Sondenspitze aus Wolfram. Die einfallende Welle ist entlang der Hauptachse der Spitze polarisiert

Auch diese Berechnung wurde für Spitzen aus verschiedenen Metallen wiederholt. Abbildung 3.13 zeigt die Intensitätsverstärkung an Rastersondenspitzen aus verschiedenen Materialien. Die Halbachsenradien betragen $\lambda/8$ und $\lambda/2$. Die Spitzengeometrie unterscheidet sich somit von der in Abbildung 3.12 gezeigten. Die maximale Intensitätsverstärkung an dieser Spitze beträgt 20 für die Wolframspitze, 75 für die Aluminiumspitze und 2000 für die Silberspitze. Die durchgeführten Berechnungen simulieren ausschließlich *freie* Spitzen und berücksichtigen nicht das Vorhandensein eines Substrats. Im realen Experiment beträgt der Abstand zwischen Spitze und Substrat wenige Å. Um den Diskretisierungsfehler (Stufenfehler) zu minimieren, müsste die Gitterzellendichte im Bereich des Tunnelüberganges deutlich kleiner sein als dieser Abstand. Dies ist nicht mit vertretbarem Rechenaufwand zu realisieren. Eine Lösung für dieses Problem würde die Kombination der *FIT* mit der *Perfect Boundary Approximation (PBA)* sein, die eine fehlerfreie Simulation beliebiger Grenzflächen ermöglicht. Mit dieser Methode wird der Stufenfehler an gekrümmten Oberflächen, der bei vielen der oben erwähnten numerischen Verfahren eine bedeutende Fehlerquelle ist, eliminiert.

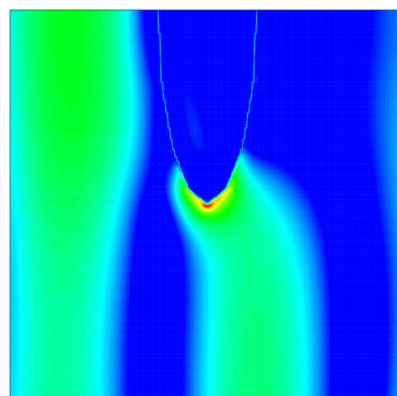
3.2 Berechnung der Erwärmung und der thermischen Ausdehnung der Spitze

In diesem Abschnitt sollen die thermischen Effekte, die an einem laserbestrahlten Tunnelübergang auftreten, diskutiert werden. Prinzipiell sind verschiedene thermische Auswirkungen auf die Rastersondenspitze und das Substrat vorstellbar. Hierzu zählen:

- Aufschmelzung von Spitze und Substrat
- thermische Ausdehnung/Verbiegung der Spitze
- Emission von thermischen Elektronen.

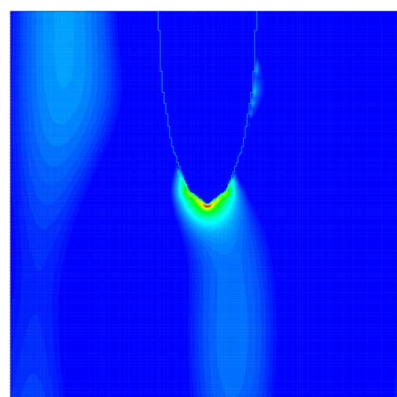
Um die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Szenarien zu diskutieren, wird in einem ersten Schritt die Temperaturverteilung in einem laserbestrahlten Tunnelübergang berechnet. Hierbei wird von der *klassischen* Wärmeleitung ausgegangen. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass für Objekte mit Abmessungen von wenigen Nanometern die Definition der *Temperatur* problematisch ist. Weiterhin ist die Verwendung einer Kontinuums-theorie wie der Wärmeleitungsgleichung fraglich. Dies sollte bei der Interpretation der berechneten Temperaturerhöhungen der Spitze berücksichtigt werden.

Die Betrachtungen konzentrieren sich auf einen räumlichen Bereich mit dem Durchmesser der RAYLEIGH Länge um den Tunnelübergang. Im realen Experiment wird ein weitaus größerer Bereich um den Tunnelübergang bestrahlt (\varnothing ca. hundert μm). Aufgrund der



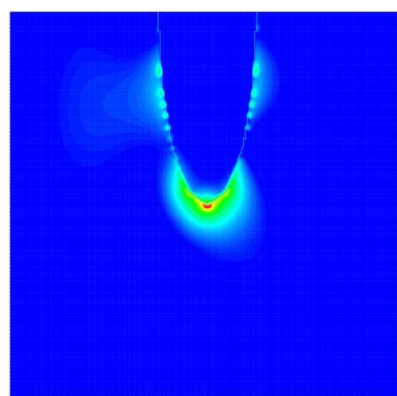
0.2 20

(a) Wolframspitze



0.75 75

(b) Aluminiumspitze



2 2000

(c) Silberspitze

Abb. 3.13: Streuung einer ebenen Welle an Sondenspitzen aus Wolfram, Aluminium und Silber. Die einfallende Welle ist entlang der Hauptachse der Spitze polarisiert. Die Halbachsenradien betragen $\lambda/8$ und $\lambda/2$.

Feldverstärkung und des geringen Verhältnisses Körpervolumen/Oberfläche ist die zu erwartende Temperaturerhöhung im Bereich des Spitzenapex jedoch am größten.

3.2.1 Berechnung der Erwärmung der Sondenspitze und des Substrats

Theorie

Das Temperaturfeld $T = T(\vec{r}, t)$ in einem Festkörper (Wärmetransport durch Wärmeleitung) genügt der Differentialgleichung:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda_{th}}{\rho c} \Delta T + \frac{Q}{\rho c_{th}}. \quad (3.66)$$

Hierbei ist λ_{th} die Wärmeleitfähigkeit, ρ die spezifische Dichte des Materials, c_{th} die spezifische Wärme(kapazität) und Q die Wärmequellendichte, kurz Quellterm, pro Zeiteinheit. Für statische Vorgänge ($\frac{\partial T}{\partial t} = 0$) reduziert sich diese Beziehung auf die POISSON Gleichung:

$$-\Delta T = \frac{Q}{\lambda_{th}}. \quad (3.67)$$

Ähnlich der *quasi statischen* Näherung bei der Berechnung der Feldverstärkung in Abschnitt 3.1 kann auch für die Berechnung der Temperaturverteilung in einer Rastersondenspitze der statische Fall angenommen werden: Der Wärmediffusionskoeffizient $k_{th} = \frac{\lambda_{th}}{c_{th}\rho}$ [73], auch als Wärmeleitwert bezeichnet, der ein Maß für die Geschwindigkeit ist, mit der sich die Wärmeenergie in einem Stoff verteilt, liegt für Metalle im Bereich $10^{-4} - 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Die in Abschnitt 2.3 vorgestellten Experimente wurden ausschließlich mit gepulster Laserstrahlung mit einer Pulsdauer von $\tau = 5 \text{ ns}$ durchgeführt. Aus der Beziehung:

$$l_{th} = \sqrt{k_{th}\tau} \quad (3.68)$$

folgt für diese Pulsdauer eine thermische Diffusionslänge von einigen μm . Diese Länge ist deutlich größer als der Spitzenradius und die RAYLEIGH Länge. Im Apexbereich der Spitze erfolgt somit eine vollständige Durchwärmung während der Laserpulse, so daß eine statische Temperaturverteilung angenommen werden darf.

Nach Landau und Lifschitz [74] gilt für die durch Absorption erzeugte Wärmequellendichte:

$$Q = \epsilon_r'' \epsilon_0 \omega \overline{E^2} = \epsilon_r'' \epsilon_0 \omega \frac{|E|^2}{2}, \quad (3.69)$$

wobei das elektrische Feld über eine Schwingungsperiode gemittelt wird. Als Wärmequellterm wurde die in Kapitel 3.1.3 berechnete, elektrische Feldverteilung verwendet. Gleichung 3.67 läßt sich in eine dimensionslose Form überführen, indem Längen und Temperaturen skaliert werden. Als Längeneinheit wurde die RAYLEIGH Länge verwendet. Die Temperatur wurde auf

$$T^* = \frac{\lambda n k}{\pi \lambda_{th}} \cdot S_0 \quad (3.70)$$

normiert. S_0 ist die Lichtintensität der einfallenden Laserstrahlung. Für Wolfram ($\lambda_{th} = 177 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) ergibt sich, bei einer Wellenlänge von 532 nm , eine Skalierungstemperatur von 910 K . Die dimensionsfreie Form von Gleichung 3.67 lautet:

$$-\Delta\theta = -|\nabla\varphi|^2. \quad (3.71)$$

Das “elektrische“ Potential φ wird ebenfalls dimensionslos dargestellt. In der quasi statischen Näherung ist φ eine Lösung der *Laplace* Gleichung und somit eine harmonische Funktion. Aufgrund der Eigenschaften dieser Funktionen gilt:

$$|\nabla\varphi|^2 = \Delta \frac{|\varphi|^2}{2}. \quad (3.72)$$

Diese Umformung läßt sich zeigen, indem man φ mit seinem komplexen Konjugierten multipliziert und die entsprechenden Umformungen durchführt. Unter Ausnutzung dieser Relation, läßt sich die *POISSON* Gleichung 3.71 in die *LAPLACE* Gleichung

$$\Delta\Theta = 0 \quad (3.73)$$

überführen, indem man die modifizierte Temperatur

$$\Theta = \theta + \frac{|\varphi|^2}{2} \quad (3.74)$$

eingführt. Gleichung 3.73 ist mit Hilfe der bereits oben verwendeten *Methode der Randelemente* zu lösen [75, 76]. Die Spitzen-Proben-Geometrie wurde ebenfalls aus Abschnitt 3.1.3 (Abb. 3.3) übernommen. Da über den Tunnelübergang kein Wärmetransport durch Wärmeleitung stattfindet – weitere Transportmechanismen sind zu vernachlässigen – läßt sich Gleichung 3.73 für die Spitze und das Substrat unabhängig lösen:

$$\Delta\Theta_t = 0 \text{ für die Spitze} \quad (3.75)$$

$$\Delta\Theta_s = 0 \text{ für das Substrat.} \quad (3.76)$$

Für die Grenzflächen S_1 und S_3 gelten für die normierten Temperaturen θ_t und θ_s die Randbedingungen:

$$\left. \frac{\partial\theta_s}{\partial n} \right|_{S_1} = 0 \quad (3.77)$$

$$\left. \frac{\partial\theta_t}{\partial n} \right|_{S_3} = 0 \quad (3.78)$$

Die Randbedingungen für die Grenzflächen S_0 und S_4 lassen sich über die Relation:

$$\frac{\partial\theta}{\partial n} = -\frac{W}{\Omega R^{*2}} \quad (3.79)$$

ermitteln. W ist die im Raumbereich erzeugte, normierte Wärmemenge, Ω der Raumwinkel des Bereiches und R^* die RAYLEIGH Länge. Für die erzeugte Wärmemenge gilt:

$$W = \int_V |\nabla \varphi|^2 dV = \oint_S \frac{\partial}{\partial n} \frac{|\varphi|^2}{2} dS = \oint_S \operatorname{Re} \left(\varphi^* \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right) dS. \quad (3.80)$$

Die letzte Beziehung enthält ausschließlich das elektrische Potential an den Grenzschichten, welches bereits in Kapitel 3.1.3 ermittelt wurde. Abschließend gilt für die Randbedingungen der modifizierten Temperatur:

$$\text{auf } S_1 : \quad \frac{\partial \Theta_s}{\partial n} = \operatorname{Re} \left(\varphi_s^* \frac{\partial \varphi_s}{\partial n} \right) \quad \text{auf } S_0 : \quad \Theta_s = \frac{W_s}{2\pi R^*} + \frac{|\varphi_s|^2}{2} \quad (3.81)$$

$$\text{auf } S_3 : \quad \frac{\partial \Theta_t}{\partial n} = \operatorname{Re} \left(\varphi_t^* \frac{\partial \varphi_t}{\partial n} \right) \quad \text{auf } S_4 : \quad \Theta_t = \frac{W_t}{2\pi(1 - \cos \theta)R^*} + \frac{|\varphi_t|^2}{2}. \quad (3.82)$$

Berechnung der Temperaturverteilung in einem Metallfilm

Im vorangegangenen Modell wurde die Temperatur in Spitze und Substrat in der quasi statischen Näherung $\partial T / \partial t = 0$ berechnet. Hierbei wurde von einem Substrat mit halb-unentlicher Ausdehnung ausgegangen. Betrachtet man einen im Vergleich mit der *Rayleigh* Länge dünnen Metallfilm mit Dicke H auf einem dielektrischen Trägersubstrat, wobei die Wärmeleitfähigkeit des Trägersubstrats $\lambda_{th,d}$ deutlich geringer ist als die des Metalls, verliert das Modell seine Gültigkeit. Der Wärmetransport erfolgt im wesentlichen innerhalb der Metallschicht und somit zweidimensional. Im Grenzfall für $\lambda_{th,d} = 0$ besitzt Gleichung 3.67 keine Lösung.

Im folgenden wird daher die zeitabhängige Temperaturverteilung in dünnen Metallschichten bestimmt [75]. Als Ausgangspunkt der Überlegungen werden wieder die Wärmeleitungsgleichungen betrachtet. Ausformuliert lauten sie:

$$\Delta T_m - \frac{1}{k_m} \frac{\partial T_m}{\partial t} = -\frac{Q}{\lambda_{th,m}} \quad (3.83)$$

für die Metallschicht und

$$\Delta T_s - \frac{1}{k_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = 0 \quad (3.84)$$

für das elektrisch verlustfreie Trägersubstrat. Die Faktoren k_m und k_s sind die Temperaturleitwerte der Stoffe. Die Zeitabhängigkeit des Quellterms Q läßt sich als Gaußfunktion beschreiben:

$$Q(\vec{r}, t) = q(\vec{r}) e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}, \quad (3.85)$$

wobei τ die Laserpulsdauer ist. Gleichung 3.83 und 3.84 lassen sich mittels Fourietransformation in:

$$\Delta \tilde{T}_m - \frac{i\omega}{k_m} \tilde{T}_m = -\frac{q\tau}{\lambda_{th.m} 2\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)^2} \quad (3.86)$$

und

$$\Delta \tilde{T}_s - \frac{i\omega}{k_s} \tilde{T}_s = 0 \quad (3.87)$$

überführen. Weiterhin lassen sich folgende Randbedingungen angeben:

$$\text{für } z = 0: \frac{\partial \tilde{T}_m}{\partial z} = 0 \quad (3.88)$$

$$\text{für } z = -H: \tilde{T}_m = \tilde{T}_s, \lambda_{th.m} \frac{\partial \tilde{T}_m}{\partial z} = \lambda_{th.s} \frac{\partial \tilde{T}_s}{\partial z}. \quad (3.89)$$

An der Grenzfläche zwischen Metallschicht und Trägersubstrat ($z = -H$) genügt das Temperaturfeld den Stetigkeitsbedingungen und der Wärmefluß der Energieerhaltung; an der Grenzfläche zwischen Metallfilm und Luft ($z = 0$) findet kein Wärmetransport statt. Weiterhin strebt die Temperatur für $\sqrt{r^2 + z^2} \rightarrow \infty$ gegen 0. Setzt man einen ausreichend schnellen Abfall aller Funktionen voraus, lassen sich die Gleichungen 3.86 und 3.87 nochmal mittels Hankel Transformation überführen:

$$\tilde{T}(r, z) = \int_0^\infty \hat{T}(k, z) J_0(kr) k dk \quad (3.90)$$

$$\hat{T}(k, z) = \int_0^\infty \tilde{T}(r, z) J_0(kr) r dr. \quad (3.91)$$

Unter Einführung folgender Skalierungen, lassen sich Gleichung 3.86 und 3.87 in eine dimensionslose Form überführen. Es gilt: $r' = r/R^*$, $k' = kR^*$, $z' = z/R^*$, $t' = t/\tau$, $\omega' = \omega\tau$, und $H' = H/R^*$. Im weiteren Text soll auf die Kennzeichnung der dimensionslosen Größen verzichtet werden. Der Quellterm wird zu:

$$\tilde{f}(\vec{r}, \omega) = \frac{R^{*2}}{T^*} \frac{q(\vec{r})}{\lambda_{th.m} 2\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)^2}. \quad (3.92)$$

Der Skalierungsfaktor für die Temperatur T^* wurde bereits im vorherigen Abschnitt (Gleichung 3.70) eingeführt. Die dimensionslose Temperatur θ genügt somit den Gleichungen:

$$\frac{d^2 \hat{\theta}_m}{dz^2} - \kappa_m^2 \hat{\theta}_m = -\hat{f} \quad \text{für } (0 > z > -H) \quad (3.93)$$

und

$$\frac{d^2 \hat{\theta}_s}{dz^2} - \kappa_s^2 \hat{\theta}_s = 0 \quad \text{für } (z < -H) \quad (3.94)$$

mit:

$$\kappa_m = \sqrt{k^2 + \frac{i\omega R^{*2}}{k_m \tau}}, \quad \kappa_s = \sqrt{k^2 + \frac{i\omega R^{*2}}{k_s \tau}}. \quad (3.95)$$

Diese Gleichungen haben die allgemeine Lösung [77]:

$$\hat{\theta}_m = I \frac{e^{-\kappa_m H} (1 - \Lambda)}{\kappa_m \Phi} \cosh(\kappa_m z) + \frac{1}{2\kappa_m} \int_0^H (e^{-\kappa_m |z' - z|} + e^{-\kappa_m |z' + z|}) \hat{f}(k, z') dz' \quad (3.96)$$

und

$$\hat{\theta}_d = I \frac{e^{-\kappa_s (z - H)}}{\kappa_m \Phi} \quad (3.97)$$

mit:

$$\Lambda = \frac{\lambda_{th,s} \kappa_s}{\lambda_{th,m} \kappa_m} \quad \Phi = \Lambda \cosh(\kappa_m H) + \sinh(\kappa_m H) \quad (3.98)$$

und

$$I = \int_0^H \cosh(\kappa_m z') \hat{f}(k, z') dz'. \quad (3.99)$$

Aus diesen Gleichungen läßt sich, durch Rücktransformation in den Orts- und Zeitraum (inverse *Hankel* und *Fourier* Transformation), die Temperaturverteilung bestimmen. Die Bestimmung der Integrale erfolgt numerisch, die inverse *Fourier*-Transformation mittels *FFT*.

Ergebnisse

Abbildung 3.14 zeigt die Temperaturverteilung entlang der Spitzen- und Substratoberfläche für verschiedene Spitzenformen und Materialien für dicke Metallschichten. Die Laserintensität wurde mit 10 MW/cm^2 angenommen. Die Temperaturverteilung in Spitze und Substrat zeigt eine deutliche Abhängigkeit von Spitzenform und Material.

Für Wolframspitzen ist der maximale Temperaturanstieg in der Spitze ein bis zwei Größenordnungen höher als im Goldsubstrat. Die eingekoppelte Wärmeenergie kann sich im Substrat auf eine Halbkugel mit dem Radius der Thermodiffusionslänge verteilen. Das zur Verfügung stehende Spitzenvolumen ist deutlich geringer. Weiterhin ist die thermische Leitfähigkeit von Gold deutlich besser als für Wolfram. Zusätzlich ist der Imaginärteil der Permittivität, und somit die Absorption für Wolfram, deutlich größer als für Gold. Mit zunehmendem Spitzenvolumen reduziert sich die Maximaltemperatur in der Spitze, während

sich die Temperatur im Substrat minimal erhöht. Wie in Kapitel 3.1.3 gezeigt, ist die zu erwartende Feldverstärkung für abgeflachte Spitzen deutlich geringer. Andererseits vergrößert sich das Volumen, in dem die Feldverstärkung auftritt, und somit die eingebrachte Wärmemenge.

Für Silberspitzen ist zu beobachten, daß, trotz der hohen Feldverstärkung, die Temperatur im Substrat unter gewissen Voraussetzungen größer ist als die Temperatur in der Spitze. Dies läßt sich mit der guten thermischen Leitfähigkeit von Silber ($\lambda_{th} = 407 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) und der geringen Absorption erklären. Das Gleichgewicht zwischen Wärmefluß durch die Grenzfläche S_0 und erzeugte Wärmemenge im Spitzenvolumen stellt sich bei einer geringeren Temperatur ein als bei Wolfram.

Abbildung 3.15 zeigt die radiale Temperaturverteilung im stationären Zustand an der Ober- und Unterseite eines Metallfilms berechnet für eine Wolframspitze über einem dünnen Goldfilm. Die modellierte Geometrie entspricht der aus Abbildung 3.14(oben). Die Dicke des Goldfilms beträgt 0.1 (Abbildung 3.15(a)) und $0.17 \cdot R^*$ (Abbildung 3.15(b)), die Wärmeleitfähigkeit des Trägersubstrats beträgt 0.01 der Wärmeleitfähigkeit von Gold.

Für eine Filmdicke von $0.17R^*$ ist die Temperaturerhöhung eine Größenordnung höher als für eine massive Goldprobe. An Ober- und Unterseite ($z = 0$ und $z = -H$) zeigt sich bei $r = 0$ ein deutlicher Temperaturunterschied. Für dünne Metallschichten ($H = 0.1 \cdot R^*$) verschwindet dieser Temperaturunterschied. Abbildung 3.16 (durchgezogene Linien) zeigt schließlich den Temperaturanstieg an Ober- und Unterseite eines Goldfilms als Funktion der Zeit für verschiedene Schichtdicken. Die Spitzengeometrie entspricht wieder der in Abbildung 3.14. Die Zeitachse wurde auf die Laserpulslänge τ normiert. Der zeitliche Verlauf der Temperatur entspricht dem des einfallenden Laserpulses. Für eine Schichtdicke von $0.1 \cdot R^*$ errechnet sich nur ein geringer Temperaturunterschied zwischen stationären und nicht stationärem Zustand. Bei größeren Schichtdicken vergrößert sich dieser Temperaturunterschied. Zusätzlich zeigt sich eine geringe Variation im zeitlichen Temperaturverlauf.

3.2.2 Abschätzung der thermischen Ausdehnung der Sondenspitze

Mit Hilfe der berechneten Temperaturverteilungen läßt sich die thermische Ausdehnung des Apexbereich der Sondenspitze abschätzen. Die in 3.14 dargestellten Berechnungen ergeben bei einer Laserintensität von 10 MW/cm^2 einen Temperaturzuwachs von ca. 100 K . Da der Temperaturanstieg linear mit der Laserintensität skaliert, ist bei Intensitäten von 3 MW/cm^2 , bei denen Nanostrukturierung beobachtet werden kann, eine Temperaturerhöhung von $30 - 40 \text{ K}$ zu erwarten. Bei einer vollständigen Durchwärmung der vordersten $2 \mu\text{m}$ der Spitze (während des Laserpulses) folgt daraus eine thermische Ausdehnung von $\approx 0.3 \text{ nm}$. Betrachtet man den gesamten bestrahlten Spitzenbereich, lassen sich die Verstärkungs-

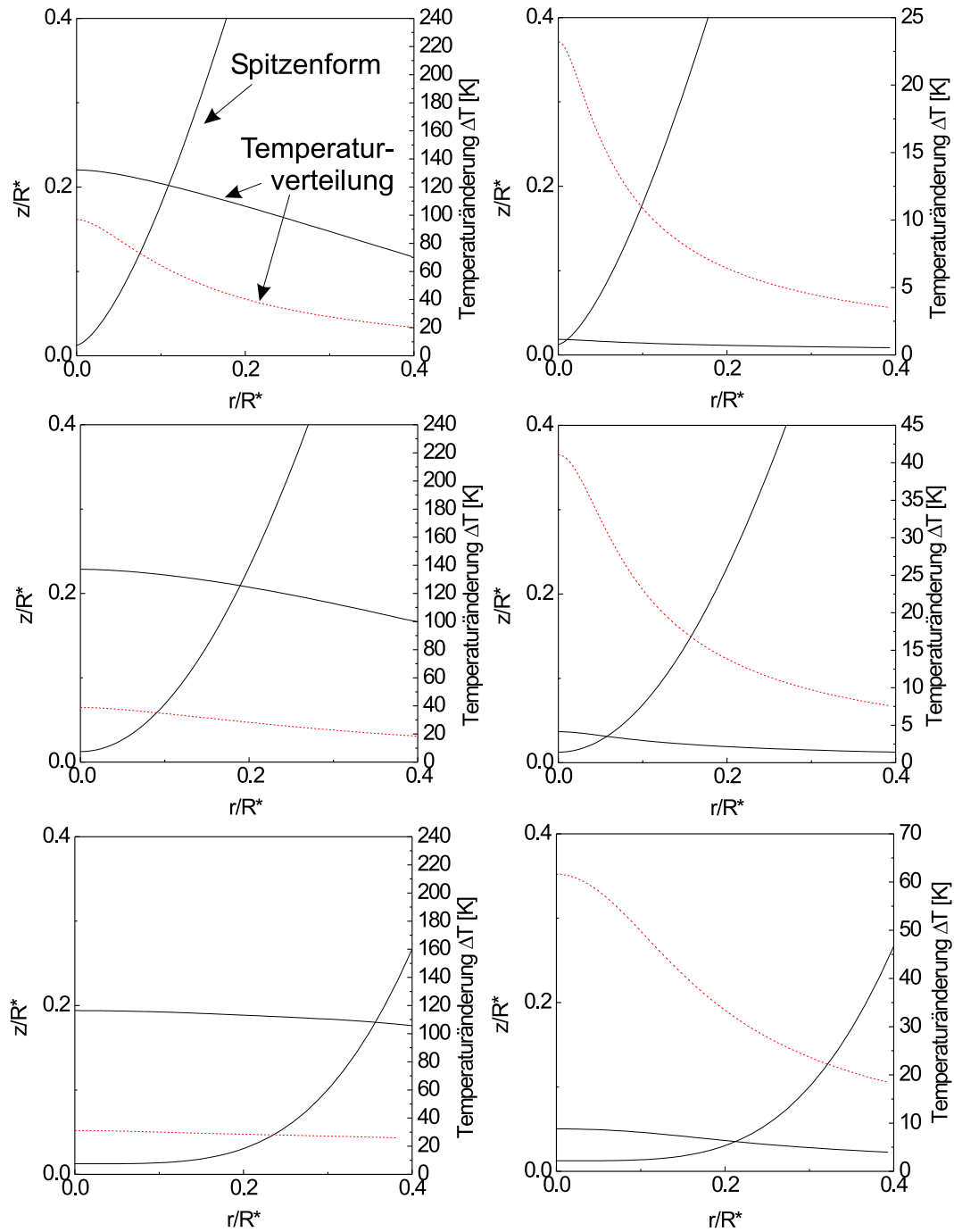


Abb. 3.14: Temperaturverteilung entlang der Spitzen- und Substratoberfläche für verschiedene Spitzenformen und Materialien. Die linke Seite zeigt die Temperaturverteilung entlang der Spitze für Wolfram- (—) und Silberspitze (···), die rechte Seite zeigt die Temperaturverteilung entlang der Substratoberfläche aus Gold.

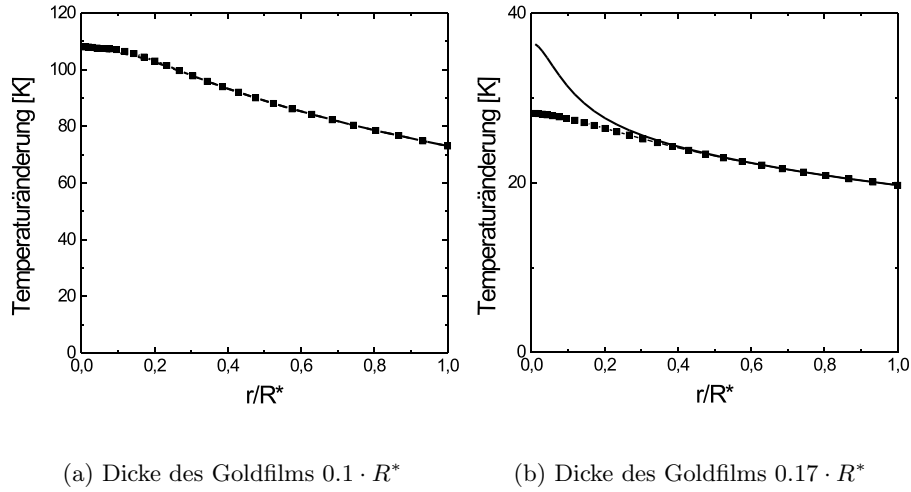


Abb. 3.15: Radiale Temperaturverteilung an der Ober- und Unterseite des Metallfilms (Oberseite: durchgezogene Linie; Unterseite: gepunktete Linie). Die Dicke des Goldfilms beträgt 0.1 und $0.17 \cdot R^*$, die Wärmeleitfähigkeit des Trägersubstrats beträgt 0.01 der Wärmeleitfähigkeit von Gold.

effekte am Spitzenapex vernachlässigen. Nach vollständiger Durchwärmung des kompletten Spitzenbereichs (einige ms nach dem Laserpuls) ist mit einer Temperaturerhöhung von $1 - 2K$ zu rechnen. Diese errechnet sich aus der durch den Laserpuls eingekoppelten Energie, dem Spitzenvolumen und der Wärmekapazität von Wolfram. Die hieraus resultierende Ausdehnung beträgt $\approx 1.2 nm$.

Beide Abschätzungen gehen von einer statischen Betrachtungsweise, namentlich von der kompletten Durchwärmung des entsprechenden Spitzenvolumens aus. Dynamische Vorgänge im oberen Spitzenbereich, die einseitige Erwärmung des Spitzenschafts und die daraus resultierende Verbiegung, wurden nicht betrachtet.

3.3 Schlußfolgerung

Alle, sowohl im Zuge dieser Arbeit, als auch von anderen Arbeitsgruppen durchgeführten Berechnungen, sagen eine erhebliche Feldüberhöhung im Nahfeld von laserbestrahlten Raster-sondenspitzen voraus. Weiterhin bestätigen alle Berechnungen, daß, sowohl die Materialeigenschaften, als auch die Spitzengeometrie, einen erheblichen Einfluß auf die Höhe der Feldverstärkung und die Position des Resonanzmaximums bezüglich der Wellenlänge haben. Die deutlichste Feldüberhöhung ist für Sondenspitzen aus Edelmetallen bei IR -Bestrahlung zu erwarten. Für die in den FOLANT Experimenten verwendete Anordnung (beschichtete und unbeschichtete Wolframspitzen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 532 nm$, Goldsubstrat) wurde eine Feldverstärkung von wenigen 10 berechnet. Die maximale thermische

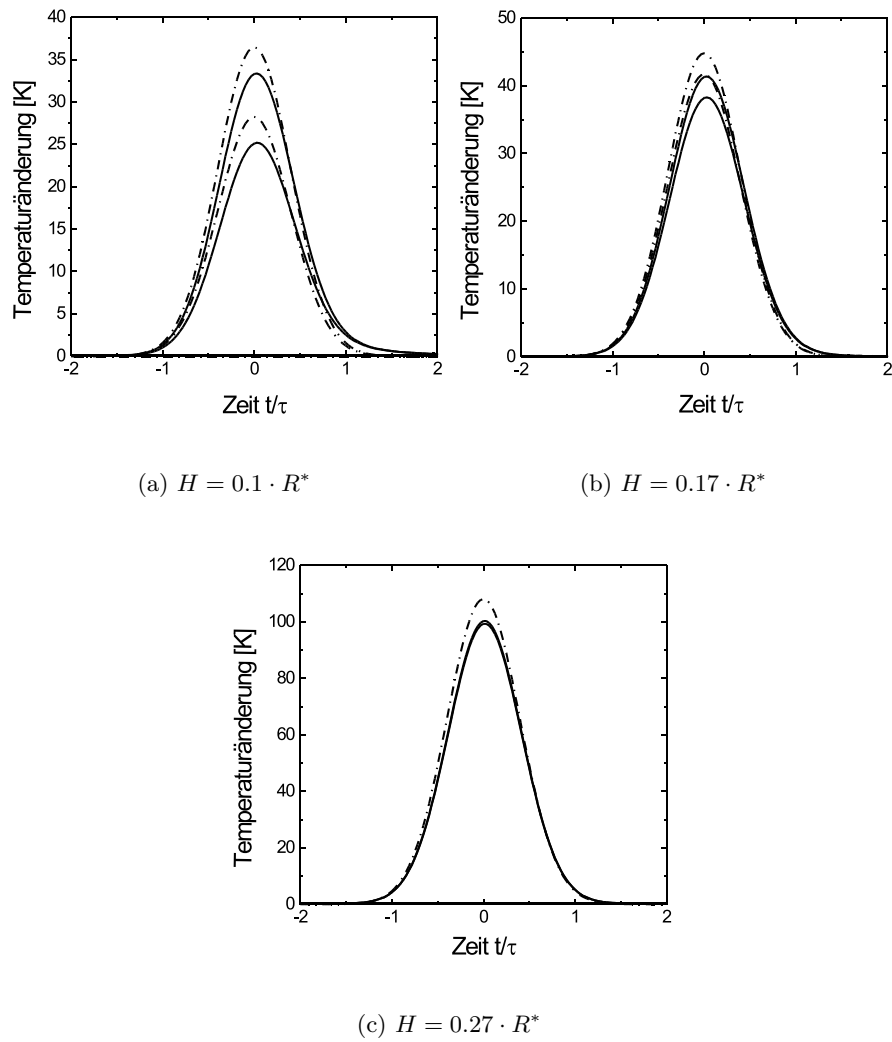


Abb. 3.16: Zeitliche Entwicklung der Temperatur an Ober- und Unterseite des Metallfilms (durchgezogene Linien). Der Temperaturanstieg an der Grenzfläche zum Trägersubstrat (Unterseite des Metallfilms) ist geringer als der Anstieg an der Oberseite. Die Dicke des Goldfilms ist jeweils angegeben. Zusätzlich ist auch die *steady state* Lösung abgebildet. Die Wärmeleitfähigkeit des Trägersubstrats beträgt 0.01 der Wärmeleitfähigkeit von Gold.

Ausdehnung der Spitze während des Laserpulses wurde mit $< 0.5 \text{ nm}$ abgeschätzt. Die Tunnelspaltbreite liegt zwar ebenfalls in diesem Bereich, die erzeugten Nanostrukturen weisen jedoch eine Tiefe von mehreren nm auf. Berücksichtigt man weiterhin, daß einer plastischen Verformung eine elastische vorausgeht, sollte es während der Einwirkung der Laserstrahlung daher nicht zu mechanischer Modifizierung der Oberfläche kommen. Der weitere Verlauf nach dem Laserpuls, Biegung und Ausdehnung der Spitze, könnte aber zu einer mechanischen Modifizierung der Oberfläche führen.

Zum Ende dieser Arbeit entstand ein Kontakt zu einer weiteren Arbeitsgruppe, die sich ebenfalls um die Aufklärung der Wechselwirkungsprozesse bei der Strukturierung mit laserbestrahlten Rastersondenspitzen bemüht [78]. Die dortigen Versuche wurden mit einem Stickstofflaser (Wellenlänge $\lambda = 337 \text{ nm}$ Pulslänge (FWHM) $\tau = 1.4 \text{ ns}$, Laserintensität $= 229 \text{ MW/cm}^2(!)$) durchgeführt. Die eingebrachte Strahlungsenergie ist somit deutlich größer. Berücksichtigt man dies, sind die dort durchgeführten Berechnungen zur Feldverstärkung und zur thermischen Ausdehnung weitgehend mit den Ergebnissen dieser Arbeit kompatibel.

Ebenfalls zum Ende dieser Arbeit wurden Ergebnisse von Experimenten publiziert, die die Feldverstärkung an Sondenspitzen zur Verstärkung der Ramanstreuung nutzten [79, 80]. Stöckle u.a. [79] nutzten die Feldverstärkung an einer AFM-Spitze zur Ramanspektroskopie von Farbstoff- und C60-Molekülen sowie Schwefel. In den Experimenten wurde das Ramansignal der Probe gemessen während sich die AFM-Spitze im Nahfeld befand. Das Ramanspektrum wurde um den Faktor 30 gegenüber einer Messung ohne Spitze im Nahfeld verstärkt. Durch Rückrechnungen, die den Spitzenradius berücksichtigen, wurde eine Intensitätsverstärkung um den Faktor 2000 ermittelt.

Von Pettinger u.a. [80] wurden Ergebnisse zur Ramanspektroskopie von Einzelmolekülen vorgestellt. Das durchgeführte Experiment beruht ebenfalls auf der Feldverstärkung von optischer Strahlung, diesmal unter einer STM-Spitze aus Silber. Konkret wurde eine Monolage Farbstoff (*brilliant cresyle blue*) auf einen 12 nm dicken Goldfilm adsorbiert. Als Trägersubstrat für die Goldschicht wurde Glas verwendet. Das System wurde mit Laserstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$ rückseitig, d.h. durch das Trägersubstrat und die Goldschicht, beleuchtet (Fokussdurchmesser $2 \mu\text{m}$, Laserleistung 0.05 mW). Mit einem Spektroskop wurde das rückgestreute Ramansignal aufgenommen. Anschließend wurde eine STM-Spitze aus Silber (Spitzenradius $100 - 500 \text{ nm}$, der genaue Spitzenradius wurde nicht bestimmt) in den Tunnelkontakt zur Oberfläche und somit ins Nahfeld der Farbstoffmoleküle gebracht. Bei einer erneuten Messung des Ramanspektrums wurde festgestellt, daß sich das Signal um den Faktor 15 verstärkt. Berücksichtigt man, daß sich nur ein Bruchteil der zum Ramansignal beitragenden Farbstoffmoleküle im Nahfeld der Spitze befinden, läßt sich die Intensitätsverstärkung, je Spitzegeometrie, mit 12000 für Spitzen mit einem Radius von 100 nm und 500 für Spitzen mit einem Radius von 500 nm abschätzen.

Diese Werte stimmen gut mit den hier durchgeführten Berechnungen überein.

4 Experimenteller Aufbau zur Klärung des Mechanismus der Nanostrukturierung mit Laserstrahlung

4.1 Vorbetrachtungen

Zur Klärung des Mechanismus der Nanostrukturierung mit Laserstrahlung ist sowohl die elektrische als auch die optische Antwort des Systems auf die Laserbestrahlung von Interesse. Die in Abb. 2.10 vorgestellte experimentelle Anordnung wurde daher um einige Komponenten erweitert.

4.2 Erweiterter Versuchsaufbau

4.2.1 Aufbau eines schnellen Vorverstärkers

Die Antwort des Tunnelstroms auf die Laserbestrahlung ist von großem Interesse für die Klärung der Wechselwirkungsprozesse, die bei der Nanostrukturierung mit dem FOLANT Verfahren eine Rolle spielen. Zu untersuchen sind Stromkomponenten, die dem *normalen* Tunnelstrom überlagert sind. Solche laserinduzierte Stromkomponenten können aufgrund verschiedenster photoelektrischer, thermischer oder mechanischer Effekte (wie beispielsweise der Photoemission, der Feldemission, der Erzeugung eines Plasmas, durch mechanische Ausdehnung, etc.) entstehen. Da prinzipiell mit gepulster Laserstrahlung und Pulslängen im Bereich einiger *ns* gearbeitet wird, ist davon auszugehen, daß sich auch die Stromantwort des Spitzen-Substrat-Systems auf dieser Zeitskala bewegt. Zur Detektion solcher Signale sind Verstärker mit hoher Bandbreite (einige 10 *MHz*) erforderlich. Typische STM-Vorverstärker verfügen aber nur über eine Bandbreite von deutlich unter 1 *MHz*. Die geringe Zeitauflösung der konventionellen Rastersondentechniken ist ein generelles Problem bei vielen Anwendungen. Erwähnt sei hier das Auslesen von Daten aus einem Speicher hoher Dichte, die Untersuchung von Prozessen in quantenelektronischen Strukturen und die Untersuchung von akustischen Wellen im *MHz*-Bereich. Vorverstärker mit hoher Bandbreite und hoher Verstärkung sind von großer Bedeutung für die Rastersondentechniken. Der auf dem Gebiet führende Hersteller Burr-Brown (USA) stellte kürzlich einen jFET-Operationsverstärker (OP) OPA655 für die Anwendungen auf dem Gebiet der rauscharmen Verstärkung von schwachen Photodioden-Signalen vor. Der OPA655 zeichnet sich durch einen Eingangsstrom von 5 *pA*, einer Eingangskapazität von 1 *pF*, einem 400 *MHz*

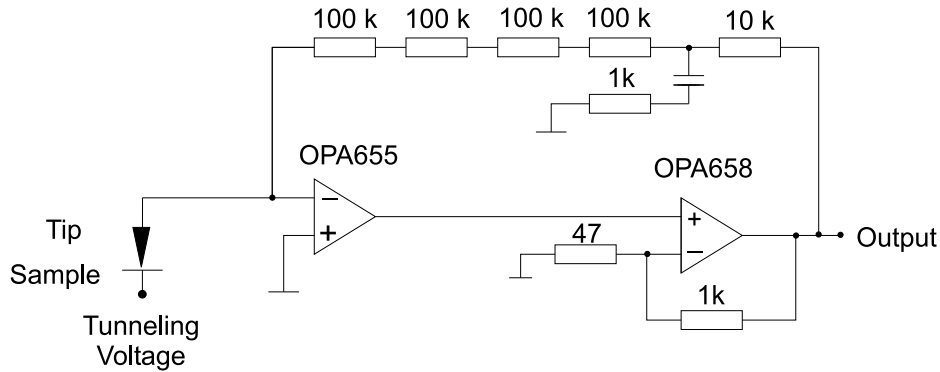


Abb. 4.1: Komposit-Vorverstärker bestehend aus 2 Operationsverstärkern

Bandbreite-Verstärkungs-Produkt und einem Eingangsrauschen von $10nV/\sqrt{Hz}$ aus. Auf der Basis dieses OPs wurde ein Tunnelstrom-Vorverstärker mit den oben geschilderten Eigenschaften entwickelt. Als erster Schritt wurde der OPA655 in Transimpedanz-Schaltung mit $20k\Omega$ Rückkopplungswiderstand alternativ zum Topometrix-Standardverstärker eingesetzt. Hierdurch konnte eine Signalbandbreite von ca. $35MHz$ erreicht werden, was erstmalig die Beobachtung von *schnellen* Komponenten im Tunnelstrom erlaubte. Für weiterführende Experimente war das Signal/Rausch-Verhältnis aufgrund des kleinen Rückkopplungswiderstandes zu niedrig. Das Haupthindernis für eine größere Signalbandbreite ist die Streukapazität am Eingang des Vorverstärkers. Durch eine Modifizierung des SPM-Meßkopfs konnten diese auf einen Wert von ca. $5pF$ gesenkt werden. Zur Messung von Tunnelströmen im nA Bereich ist eine Transimpedanz von einigen $M\Omega$ notwendig. Das Aufrechterhalten einer hohen Bandbreite ist mit einem OP nicht zu erreichen. Eine Lösung bietet eine *Komposit*-Schaltung mit frequenzkompensierter Rückkopplung. Es wurden zwei Varianten eines Vorverstärkers in dieser Technik entwickelt. Abb. 4.1 und 4.2 zeigen die entsprechenden Schaltungen. Beide Schaltungen wurden mittels *Spice*-Simulation modelliert. Abbildung 4.3 zeigt Verstärkungs- und Phasengang des Transimpedanz-Verstärkers mit OPA-Eingangsstufe. Die errechnete Bandbreite ($3dB$) beträgt $50MHz$ bei einer Transimpedanz von $410k\Omega$. In den meisten Experimenten wurde der Rückkopplungswiderstand auf $210k\Omega$ reduziert. Die theoretische Ausgangsrauschspannung der Schaltung liegt bei $0.6mV (rms)$. Die gemessene Ausgangsrauschspannung lag mit $1.1mV (rms)$ etwa doppelt so hoch. Um die Streukapazitäten am Verstärkereingang zu minimieren, wurde der OPA655 in unmittelbare Nähe des Tunnelspalts eingebaut. Die relativ große Erwärmung des OPs führte bei einigen Experimenten zu thermischen Störungen. Alternativ wurde daher bei einigen Versuchen ein Kompositvorverstärker mit einem jFET Doppelpaar SST440 (Siliconix, USA) als erste Stufe verwendet (Abbildung 4.2). Diese Schaltung verfügt über eine vergleichsweise geringere Bandbreite jedoch ebenfalls über eine deutlich geringere

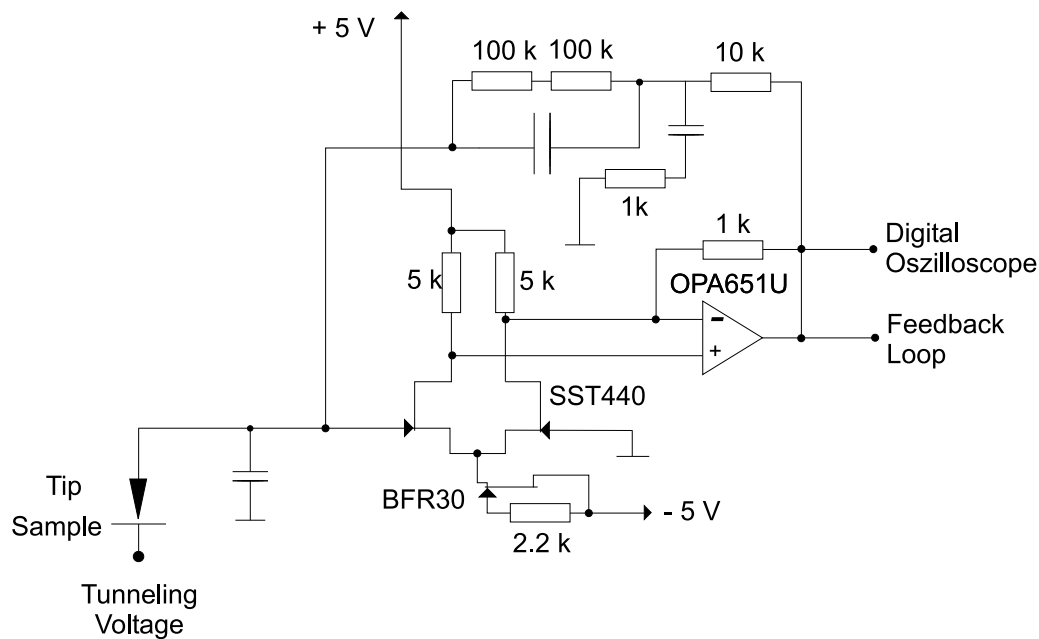


Abb. 4.2: Vorverstärker mit jFET Eingangsstufe

Wärmeentwicklung.

Die Ermittlung der Übergangscharakteristiken eines Transimpedanz-Verstärkers mit sehr hoher Eingangsimpedanz in situ (eingebaut in SPM-Kopf) sollte mit einer idealen Stromquelle erfolgen. Hierzu wurde die Elektronenemission der Tunnelspitze unter Beschuß mit kurzen Laserpulsen genutzt. Die emittierten Elektronen wurden durch Anlegen einer Spannung von 10 V zwischen Spitze und Substrat abgegriffen. Diese Methode ist störungsfrei und stellt praktisch eine ideale Stromquelle dar. Abbildung 4.4 zeigt die typische Antwort des Systems auf einen Laserpuls (Intensität 30 MW/cm^2). Betrachtet man den Laserpuls als idealen Deltapuls, läßt sich aus der Antwort des Systems mittels *FFT* der Frequenzgang des Verstärkers bestimmen. Der aus Abbildung 4.4 berechnete Frequenzgang ist in Abb.4.5 abgebildet. Die Bandbreite des gesamten Systems (incl. Gap) beträgt 15 MHz .

Abschließend sei noch bemerkt, daß sich das breitbandige Ausgangssignal des Vorverstärkers nicht direkt zur Regelung des Tunnelabstands eignet. Aufgrund der hohen Bandbreite beträgt das, dem Ausgangsrauschen äquivalente, Eingangsstromrauschen einige 10 nA und ist somit i.a. um ein vielfaches größer als der zu messende Tunnelstrom. Da der dem Vorverstärker nachgeschaltete PID Regler jedoch nur über eine Bandbreite von einigen kHz verfügt, dient dieser als *Low-Pass-Filter* des Systems, so daß ein direkter Anschluß des Ausgangssignals des Vorverstärkers an den Regler möglich ist.

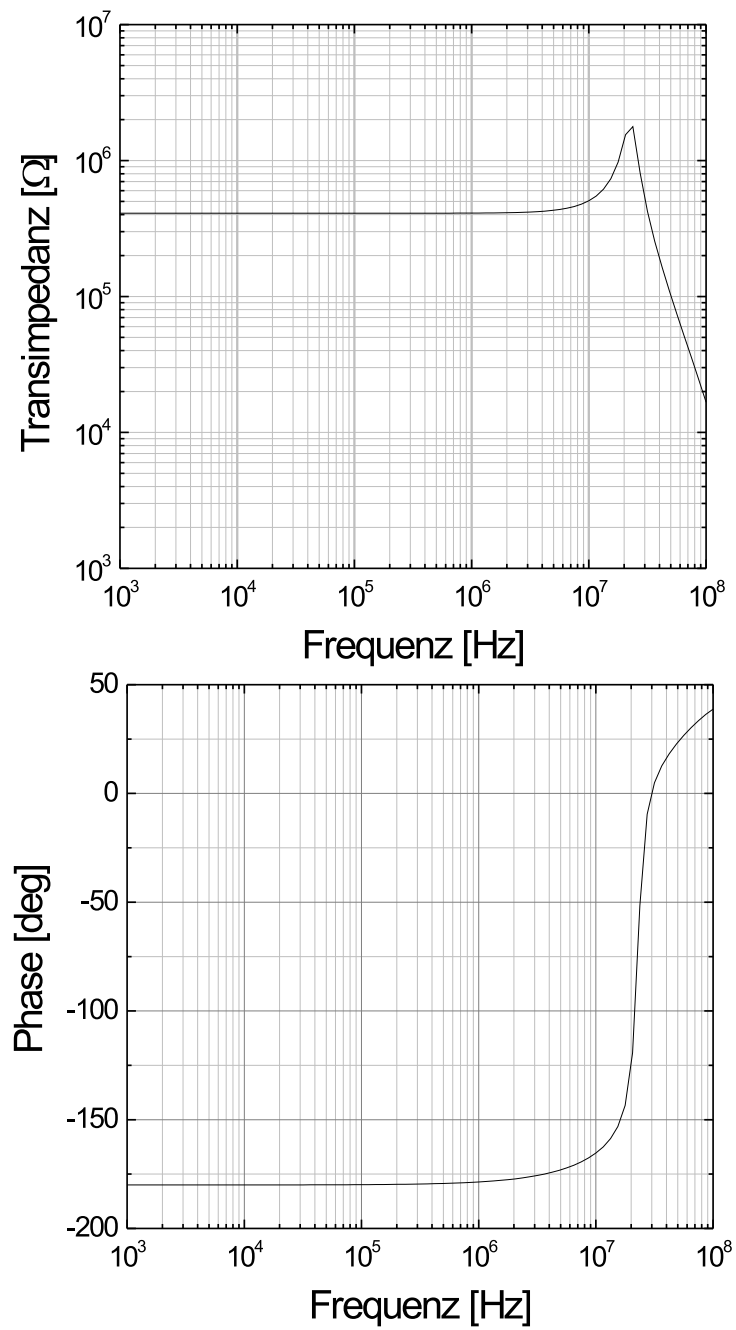


Abb. 4.3: Frequenz- und Phasengang des Vorverstärkers aus Abbildung 4.1

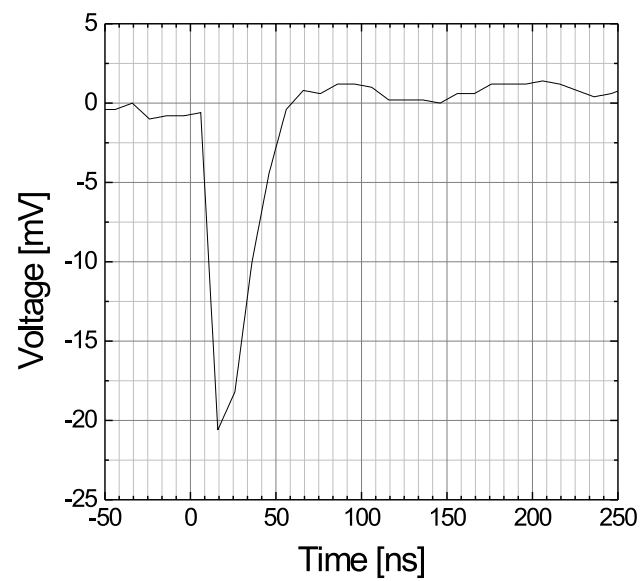


Abb. 4.4: Typisches Antwortsignal des Systems auf einen Laserpuls

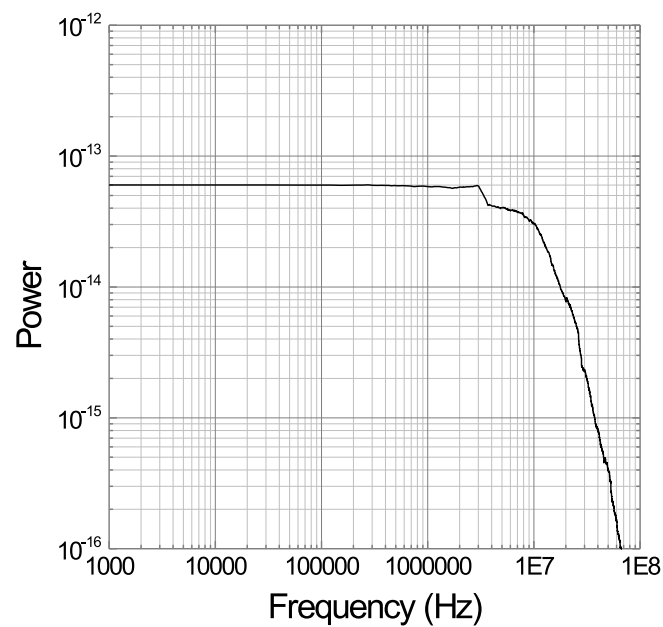


Abb. 4.5: FFT des Signals aus 4.4

4.2.2 Ankopplung eines Spektrometers

Neben der elektrischen Antwort des Systems auf Laserbestrahlung, ist auch die optische Antwort von Interesse. Der experimentelle Aufbau wurde daher um eine optische Ankopplung an ein Spektrometer erweitert. Zur Sammlung der an der Tunnelspitze gestreuten Strahlung wurde eine Lichtleitfaser verwendet. Hierzu wurde der Probenhalter des STMs durch einen Halter ersetzt, der zur Aufnahme eines Lichtfasersteckers geeignet ist. Die Eingangsfläche der Faser wurde geschliffen, poliert und mit einer Metallschicht (meistens Gold) beschichtet. Das präparierte Fasertende dient somit gleichzeitig als Probe, zur Lichteinkopplung und als elektrischer Leiter für den Tunnelstrom. Das Ende der Lichtfaser läßt sich mit einem FC-Präzisionsstecker an die Eingangsoptik des Spektrometers anschließen. Es wurden 3 Fasertypen präpariert: a) Single-Mode Faser CS-95-2806 mit einer numerischen Apertur $|NA|=0.13$ und Durchmesser $D = 2.4\mu m$, b) UV Multimode Faser FG-200 mit $|NA| = 0.22$, $D = 200\mu m$ und c) Multimode Faser FG-050 mit $|NA| = 0.37$, $D = 50\mu m$.

Das Spektrometer-System besteht aus der Eingangsoptik, dem Spektrographen (Modell SP556, Acton Research Corporation/USA), einem Multikanal-Bildverstärker (Intensifier, S20 Photokathode und P43 Phosphor), der von einem Hochspannungspuls Generator PG-200 versorgt wird und einer stickstoffgeköhlten CCD-Kamera (alle Princeton Instruments, Inc./USA). Die Eingangsoptik besteht aus einem holographischen Notch Filter (Kaiser Optical Systems, Inc. USA), der die Laserstrahlung des Nd:YAG Lasers ($\lambda = 532\text{ nm}$) effektiv unterdrückt und aus einem Linsensystem zur optischen Anpassung von Lichtleitfaser und Eingangsspalt des Spektrometers. Der Spektrograph ist mit 2 Gittern, 1200 Linien/mm und 300 Linien/mm, ausgerüstet. Unter Verwendung des Gitters mit 1200 Linien/mm beträgt die Dispersion 1.7 nm/mm . Die höchstmögliche Auflösung beträgt 0.05 nm (bei 450 nm). Weitere Daten des Spektrometers: Brennweite 500 mm , Öffnungsverhältnis $f/6.5$. An das Ausgangsfenster des Spektrographen läßt sich die stickstoffgeköhlte CCD-Kamera (die typische Arbeitstemperatur -120° C) entweder direkt oder mit dem Multikanal-Bildverstärker als Zwischenstufe anschließen. Die CCD-Kamera (LN/CCD-100PB/UV) verfügt über eine Auflösung 100×1340 Pixel. Der Spektralbereich beträgt $190\text{--}1080\text{ nm}$, das Ausleserauschen $2\text{--}3$ Elektronen *rms*. Die Quanten-Effizienz ist aufgrund der verwendeten *backilluminated* Technologie besonders hoch. Für das Experiment mit gepulster Laserstrahlung läßt sich der Bildverstärker im sogenannten *Gating Mode* betreiben. Hierzu wird der Bildverstärker nur für ein kurzes Zeitfenster (minimal 5 ns Länge) mittels eines Hochspannungspulses geöffnet. Das Zeitfenster läßt sich mit dem Laserpuls synchronisieren. Hiermit läßt sich das Signal/Rausch-Verhältnis (S/N) des registrierten Spektrums wesentlich verbessern. Die Regelung der Kamerakühlung sowie das Auslesen des CCD-Chips wird über eine Steuereinheit ST-138 (Physical Instruments) realisiert. Das Spektrometer wird über das Computerprogramm *WinSpec* gesteuert. Das Windows 95 kompatible Programm erlaubt die Datenaufnahme im Echtzeitmodus, verfügt über übliche spektroskopische Funktionen und erlaubt

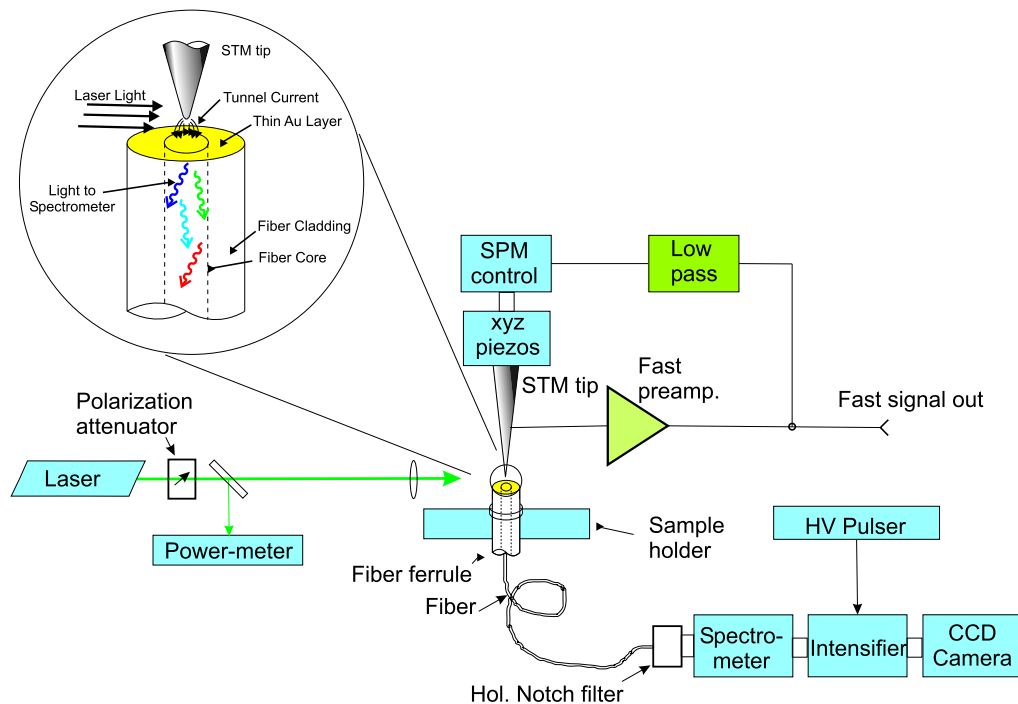


Abb. 4.6: Erweiterte experimentelle Anordnung

Makro- und Basicprogrammierung. Eine geeichte, schnelle Photodiode dient zur Messung der Pulsenergie der einzelnen Laserpulse.

Abbildung 4.6 zeigt die erweiterte experimentelle Anordnung.

4.3 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden qualitative und quantitative experimentelle Untersuchungen zur Feldverstärkung und Wechselwirkung bei der Nanostrukturierung diskutiert und die Ergebnisse mit den theoretischen Betrachtungen verglichen.

4.3.1 Untersuchung der Feldverstärkung in einem Spitze-Substrat-System

Ein direkter experimenteller Nachweis der Feldverstärkung in einem metallischen System im Nanometer-Maßstab ist, soweit bekannt, noch nicht gelungen. Für einzelne Metallpartikel liegen die indirekt gemessenen Werte bei verschiedenen Methoden und Autoren weit auseinander. Von Werten um ca. 10 für Edelmetalle in Experimenten mit fs-Laser, bis 10^6 und höher in SERS - Rückrechnungen. Entsprechend ist die Abschätzung der Feldverstärkung in einem komplexen System noch schwieriger. Die in [81] vorgeschlagene Me-

thode zur Abschätzung der Feldverstärkung in einem Spitze-Substrat-System basiert auf der feldinduzierten Emission.

Wird ein energiereicher Laserstrahl auf eine Metalloberfläche fokussiert, kann es zu einer Vielzahl von zumeist thermischen Prozessen kommen. Mit zunehmender eingekoppelter Energie sind dies u.a. Erwärmung, Phasenübergänge in die flüssige Phase, Materialverdampfung, Plasmaerzeugung und Ionisierung. Letztere sind mit einer Beschädigung des Materials verbunden. Für die Mehrzahl dieser Prozesse ist das Überschreiten einer jeweiligen Schwellintensität notwendig. Die genannten Vorgänge sind äußerst komplex und zum Teil physikalisch noch nicht vollkommen verstanden. Bei einigen Prozessen kommt es zur Emission von Ladungsträgern (Elektronen, bei Plasmaerzeugung und Ionisierung auch Ionen), die mittels Stromdetektion nachgewiesen werden können.

Kovalev und Popov [82] konnten zeigen, daß bei der Bestrahlung von Metalloberflächen mit *ns* Laserpulsen bereits unterhalb der Beschädigungsschwelle eine Emission von Ladungsträgern (i.a. Elektronen) auftritt. Diese wird vermutlich durch Thermo- und Feldemission an Oberflächenrauigkeiten hervorgerufen. An laserbestrahlten Rastersondenspitzen konnte ebenfalls eine Elektronenemission beobachtet werden, die, wie bereits oben beschrieben, zur Charakterisierung des Vorverstärkers genutzt wurde. Im folgenden werden einige mögliche Ursachen für die Elektronenemission vorgestellt.

Thermoemission von Elektronen

Die thermische Emission von Elektronen und die daraus folgende Stromdichte j_{th} wird durch die RICHARDSON-Gleichung beschrieben:

$$j_{th} = CT^2 e^{-\frac{W_{aus}}{kT}}. \quad (4.1)$$

Die Emissionskonstante C hat für reine Metalle mit einer idealen, gleichmäßig emittierenden Oberfläche den Wert $60 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$. Die Austrittsarbeit W_{aus} aus einer solchen Oberfläche beträgt bei Wolfram 4.5 eV , bei Gold 4.8 eV und bei Silber 4.43 eV . Betrachtet man die in der Spitzen-Proben-Geometrie aktive Fläche so sollte erst bei Temperaturen von einigen 1000 K ein detektierbarer Strom in Höhe einiger nA fließen. Abbildung 4.7 zeigt den nach der RICHARDSON Gleichung berechneten Stromfluß durch eine Wolframspitze (Länge 1000 nm , Öffnungswinkel 10°) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Berechnung liefert, aufgrund der Spitzengeometrie, der Anwesenheit von Adsorbatmolekülen auf der Spitze und weiterer Einflußfaktoren, die z.B. zu einer lokalen Verringerung der Austrittsarbeit W_{aus} führen können, nur eine grobe Abschätzung für den Stromfluß. Sie spiegelt aber zumindest die Größenordnung, der zu einem Thermoemissionsstrom von einigen nA gehörenden Temperatur, wieder. Vergleicht man die Abschätzung mit den in Abschnitt 3.2 berechneten Temperaturen, kommt man zu dem Schluß, daß die Thermoemission bei der Generierung

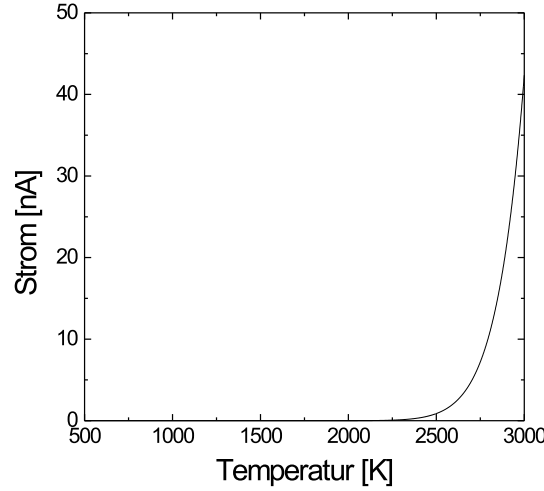


Abb. 4.7: Thermoemissionsstrom durch eine Wolframspitze (Länge 1000 nm, Öffnungswinkel 10^0) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Spitze wurde als ideale (ebene) Oberfläche angenommen, Spitzeneffekte (Feldüberhöhung) wurden vernachlässigt

von freien Elektronen an laserbestrahlten Rastersondenspitzen nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Feldemission von Elektronen

Aus ungeheizten Metalloberflächen tritt bei elektrischen Feldstärken in der Größenordnung einiger GV/m ein meßbarer Strom von Elektronen aus. Im Gegensatz zur Thermoemission, bei der energiereiche Elektronen die Oberflächenpotentialbarriere überwinden, läßt sich dieser Effekt nicht klassisch erklären. Die Elektronen durchtunneln die Potentialbarriere und die Feldemission ist somit ein quantenmechanischer Effekt.

Die Emissionsstromdichte j_{FE} für perfekte Metallschichten in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke ist nach der FOWLER-NORDHEIM-Formel gegeben durch:

$$j_{FE} = \frac{1.54 \cdot 10^{11} E^2}{W_{aus}} e^{-\frac{6830 \cdot W_{aus}^{3/2}}{E}}. \quad (4.2)$$

Abbildung 4.8 zeigt den nach der FOWLER-NORDHEIM-Gleichung berechneten Stromfluß durch eine Wolframplatte (Emissionsfläche $100^2 nm^2 \cdot \pi$) in Abhängigkeit von der Feldstärke. Diese wurde auf die Feldstärke eines mit einer Intensität von $10 MW/cm^2$ einfallenden Laserstrahls normiert. Die Abszisse zeigt somit die für den Emissionsstrom notwendige Feldverstärkung an der Sondenspitze. Ähnlich der Thermoemission liefert die Berechnung, aufgrund der Umgebungseinflüsse (Adsorbatmoleküle) und der Geometrie, nur eine

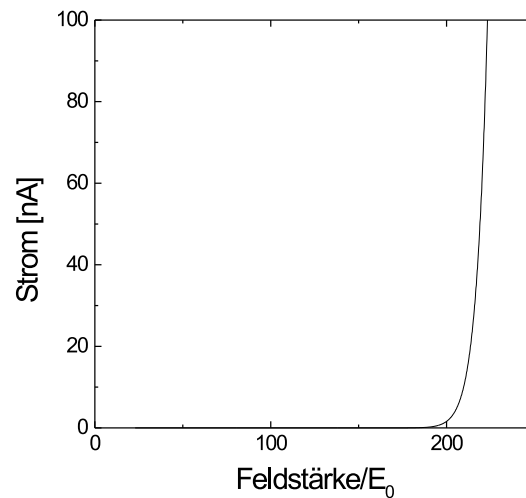


Abb. 4.8: Feldemissionsstrom aus einer Wolframplatte (aktive Fläche $100^2 \text{ nm}^2 \cdot \pi$) in Abhängigkeit von der Feldstärke. Die Feldstärke wurde auf die Feldstärke eines mit einer Intensität von 10 MW/cm^2 einfallenden Laserstrahls normiert. Die Abszisse zeigt somit die für den Emissionsstrom notwendige Feldverstärkung an der Sondenspitze

Abschätzung. Nicht berücksichtigt wurde weiterhin die Erwärmung der Spitze. Diese erleichtert die Feldemission von Elektronen.

Gegenüber den theoretischen Erwartungen zeigen Feldemissionsversuche, daß bereits bei 1000-fach geringeren Feldern ein Stromfluß einsetzt. Diese überhöhte Feldemission ist auf die Feldverstärkung an Oberflächenrauigkeiten zurückzuführen. Berücksichtigt man diese, scheint es wahrscheinlich, daß die Feldemission einen Einfluß auf die Generierung freier Elektronen an laserbestrahlten Rastersondenspitzen hat.

Experimentelle Untersuchung der Elektronenemission an laserbestrahlten Rastersondenspitzen

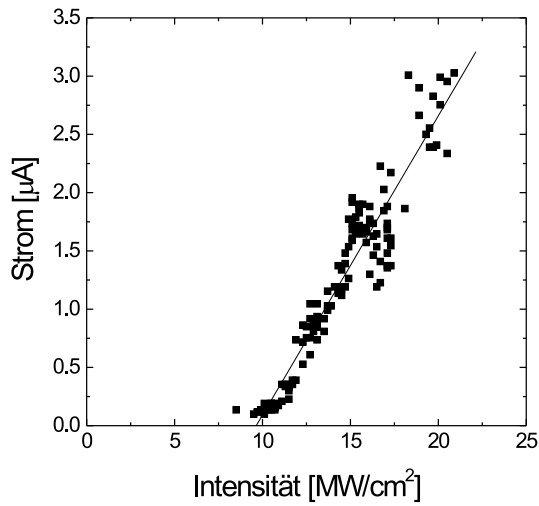
Um den Einfluß einer möglichen Feldverstärkung auf die Elektronenemission zu klären, wurden weiterführende Experimente mit reinen und beschichteten Wolramspitzen durchgeführt (Beschichtungsmaterial Au, Ag, Pt/Ir). Dazu wurde das Ausgangssignal des schnellen Vorverstärkers mittels eines digitalen Speicheroszilloskops aufgezeichnet und über eine IEEE488 Schnittstelle zur weiteren Auswertung an einen PC übertragen. Zur Synchronisierung wurde das Oszilloskop über eine Photodiode getriggert. Aufgrund der hohen Bandbreite des Verstärkers und dem damit verbundenen Signalrauschen wurden das gemessene Signal über 10 Laserpulse gemittelt, um das Signal-Rausch-Verhältnis (*Signal/Noise-Ratio*, *SNR*) zu

verbessern.

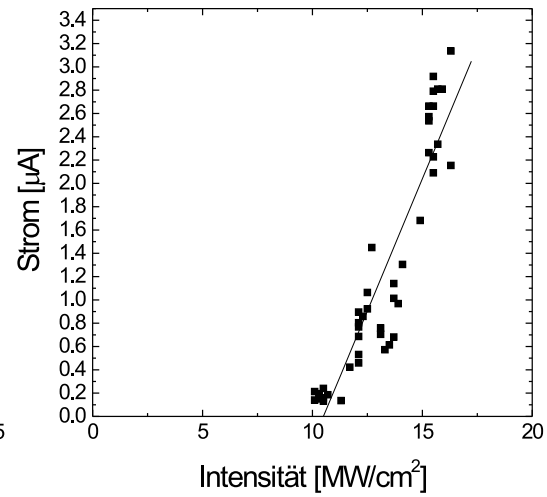
Das zu messende Signal zeigte sich extrem sensibel bezüglich der Fokusslage der Laserstrahlung. Die Signalamplitude ist bei gleichbleibender Bestrahlungsintensität maximal, wenn der Laserstrahl auf den vorderen Spitzenbereich fokussiert wird. Bei einer Fokussierung auf den Spitzenschmitt reduziert sich die Signalamplitude oder verschwindet ganz. Für das durchzuführende Experiment wurde der Laser bei geringer Intensität visuell vorjustiert. Anschließend wurde die Lichtintensität gesteigert, bis Elektronenemission detektiert werden konnte. Die Detektionsschwelle liegt bei ca. 10^{-16} C und somit unter 1000 Elektronen. Die Amplitude des Stromsignals läßt sich durch Feinjustage des Fokuspunkts maximieren. Zum Abführen der erzeugten Elektronen wird die Spitze negativ gegen das Substrat mit einer Spannung von 2 V vorgespannt. Bei positiver Vorspannung kann bis zu Laserintensitäten von $20 - 50 \text{ MW/cm}^2$ (je nach Spitze) kein Strompuls detektiert werden. Bei höheren Intensitäten erfolgt Plasmabildung an der Spitze, die sich durch einen Stromfluß auch für positive Vorspannungen nachweisen läßt. Gemessen wurde die Amplitude des Strompulses in Abhängigkeit von der Laserintensität. Abbildung 4.9 zeigt die Ergebnisse für verschiedene Spitzen.

Die Elektronenemission tritt erst auf, wenn eine Schwellintensität überschritten wird. Die Amplitude des Strompulses steigt nach Überschreiten des Schwellwertes linear mit der Laserintensität. Diese lineare Abhängigkeit läßt sich weder mit der thermischen Emission (RICHARDSON Gleichung) noch mit der Feldemission (FOWLER-NORDHEIM Gleichung), die beide eine überexponentielle Steigung voraussagen, erklären. Die Versuche wurden mit einer Vielzahl von beschichteten und unbeschichteten Spitzen wiederholt, wobei alle dieses prinzipielle Verhalten zeigten. Die absoluten Werte für die Schwellintensität und den Proportionalitätsfaktor variierten stark für die verschiedenen Spitzen. Je nach Beschichtungsmaterial und Geometrie wurden Schwellintensitäten von $8 - 60 \text{ MW}^2/\text{cm}^2$ gemessen. Im allgemeinen zeigen die beschichteten Spitzen eine geringe Schwellintensität. Auch scheint eine Korrelation mit Spitzengeometrie vorhanden, d.h. Spitzen mit geringerer Schwellintensität besitzen einen geringeren Öffnungswinkel. Im Experiment konnte ein Ausbleichen des Emissionprozesses beobachtet werden. Beim Bestrahlen der Spitzen mit einer Wiederholrate von 1 Hz und Intensitäten geringfügig über der Schwellintensität verschwindet die Elektronenemission nach einigen Laserpulsen. Wird die Bestrahlung fortgesetzt, setzt die Emission nach einigen weiteren Laserpulsen wieder ein. Dieser Vorgang läßt sich beliebig oft wiederholen. Die Längen der Emissionspausen und der Gesamtzyklen variierten von Spitze zu Spitze zwischen einigen 10 Sekunden bis zu einigen Minuten.

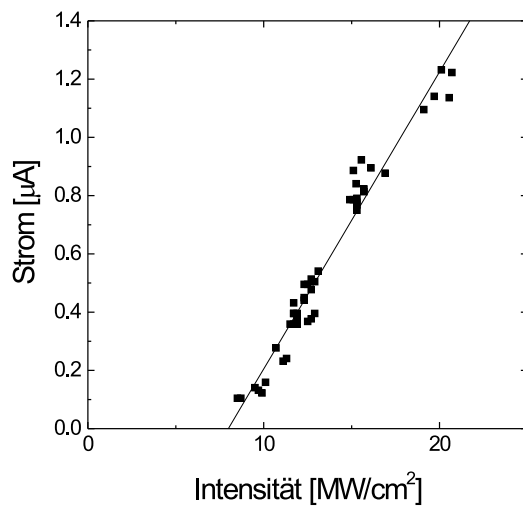
Die Elektronenemission wird offensichtlich stark von der experimentellen Umgebung beeinflusst. Da alle Experimente in Luft bzw. in Argonatmosphäre ausgeführt wurden, lassen sich keine Aussagen über Art und Stärke der Kontaminationen der Spitzen durch Kleinstpartikel machen. Es ist bekannt, daß solche Verunreinigungen zu einer lokalen Veränderung



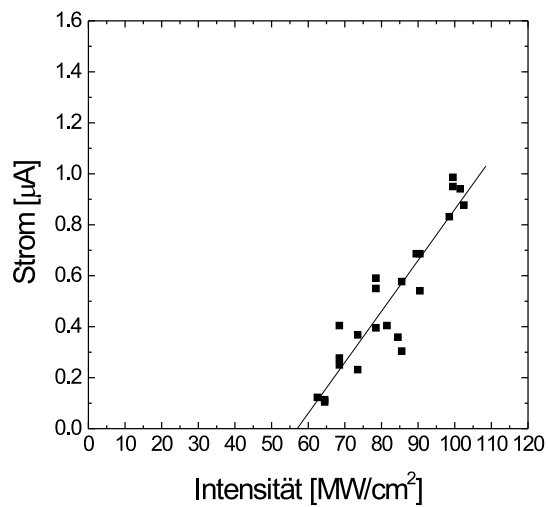
(a) Wolframspitze mit Pt/Ir-Beschichtung



(b) Wolframspitze mit Au-Beschichtung



(c) Wolframspitze mit Ag-Beschichtung



(d) Wolframspitze ohne Beschichtung

Abb. 4.9: Strompulsamplitude als Funktion der Laserintensität

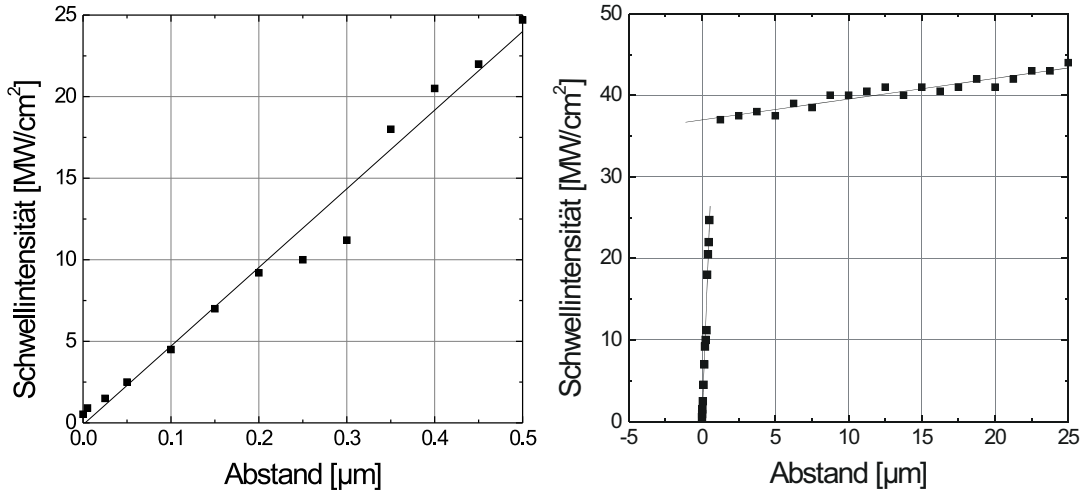


Abb. 4.10: Schwellintensität in Abhängigkeit von Spitze/Substrat-Abstand für eine Wolframspitze

der Austrittsarbeit führen bzw. selber zur Elektronenemission beitragen. Aufgrund der großen Meßwertstreuung lassen sich aus dem obigen Experiment keine quantitativen Angaben bezüglich der Feldverstärkung an laserbestrahlten Rastersondenspitzen gewinnen. Weiterführende Experimente sollten daher im Vakuum unter kontrollierten Umgebungsbedingungen durchgeführt werden.

In einem weiteren Experiment wurde die Abhängigkeit der Schwellintensität vom Spitzen-Proben-Abstand untersucht. Hierzu wurde der Abstand zwischen Spitze und Substrat schrittweise vom Tunnelkontakt (von ca.1 nm Abstand) bis zu mehreren μm erhöht. Um kleine Abstände ($d < 500 \text{ nm}$) zu realisieren, wurde die Sondenspitze in Tunnelkontakt gebracht und auf die Steuerspannung des z-Piezoelements ein zusätzliches Spannungssignal (Länge 10 μs) addiert. Da die piezoelektrischen Konstanten des z-Piezoelements bekannt sind, läßt sich der Spitzen-Proben-Abstand so gezielt steuern. Nach Anlegen der Modulationsspannung wurde der Laser getriggert und das resultierende Ausgangssignal des schnellen Vorverstärkers mittels des digitalen Speicheroszilloskops ausgewertet. Für größere Abstände ($500 \text{ nm} < d < 25 \mu\text{m}$) wurde der Abstand über den Schrittmotor für die z-Verstellung des STMs realisiert. Für jeden Abstandsschritt wurde die Schwellintensität ermittelt, bei der ein Stromsignal detektiert werden konnte. Als Signalschwelle wurde ein Signal/Rausch Verhältnis von 3 verwendet. Die Änderung der Schwellintensität kann als Änderung der Feldverstärkung aufgefaßt werden [81]. Wie in 3.1.3 gezeigt wurde, ist die Feldverstärkung in einer Spitzen-Proben-Geometrie etwa proportional zum reziproken Abstand.

Die Abbildungen 4.10 und 4.11 zeigen exemplarisch die Abstandsabhängigkeit der Schwellintensität für Wolfram- und Gold/Wolfram-Spitzen. Die Schwellenleistung im Tunnelkontakt ist um Faktor 50 niedriger als die für eine freie Spitze. Bis zu einem Abstand

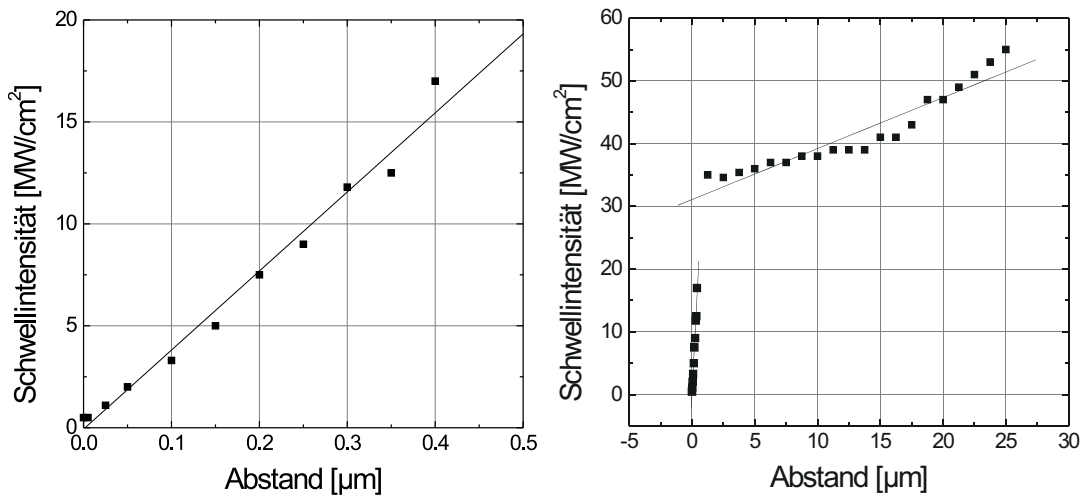


Abb. 4.11: Schwellintensität in Abhängigkeit von Spitze/Substrat-Abstand für eine goldbeschichtete Wolframspitze

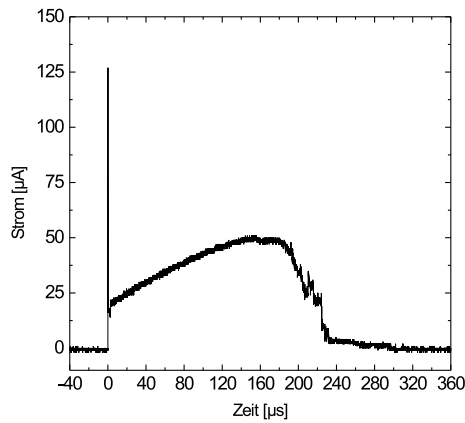
von ca. $0.5\mu\text{m}$ (ungefähr λ) wächst die Emissionsschwelle linear. Für größere Abstände erfolgt eine Abflachung der Steigung und die Schwellenleistung nimmt nur noch langsam zu. Für Spaltenbreiten $d < \lambda$ würde dies auf eine Zunahme der Feldverstärkung hindeuten, wenn die Spitze der Oberflächen angenähert wird. Für größere Abstände ist kein Einfluß des Substrats mehr festzustellen. Diese Abhängigkeit stimmt mit theoretischen Berechnungen qualitativ gut überein. Die schwache Abstandsabhängigkeit für größere Distanzen ist vermutlich auf die Absorption von Elektronen im Gap zurückzuführen. Die Tunnelparameter haben keinen Einfluß auf die gemessene Schwellintensität.

Auch in diesem Experiment ist das qualitative Verhalten für alle Spitzen identisch, die absoluten Werte der Schwellintensitäten für verschiedene Abstände zeigten jedoch erneut eine große Exemplarstreuung für verschiedene Spitzen. Weiterführende Experimente sollten auch hier im Vakuum durchgeführt werden.

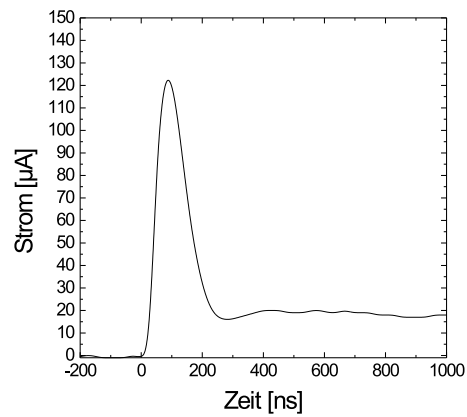
Die vorgenommenen Experimente zeigen zumindest, daß es sich bei der Elektronenemission aus laserbestrahlten Sondenspitzen um einen Spitzeneffekt handelt. Die Sondenspitze wird großflächig (Fokusbereich $100\mu\text{m}$) bestrahlt. Sollte es sich um einen Oberflächeneffekt handeln, würde eine geringfügige Änderung des Spitzen-Substrat-Abstandes keinen Effekt auf das gemessene Stromsignal haben. Wird der Laserstrahl auf den Spitzenschaft fokussiert, erfolgt bei gleichen Intensitäten eine Verringerung der Elektronenemission (bzw. eine Erhöhung der Schwellintensität um eine Größenordnung), obwohl der bestrahlte Spitzenquerschnitt sich vervielfacht hat. Auch dies deutet auf einen Spitzeneffekt (Feldverstärkung) hin.

4.3.2 Untersuchungen im Tunnelkontakt

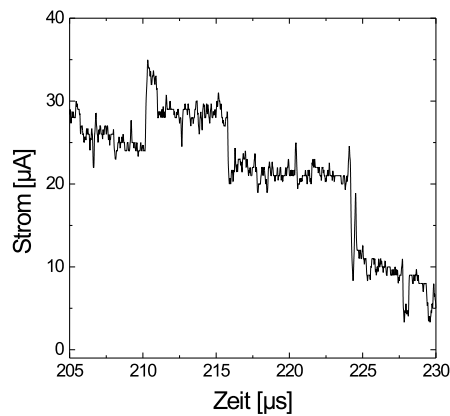
In einem abschließenden Experiment wurde der zeitliche Stromverlauf bei der Nanostrukturierung ausgewertet. Dies erlaubt Rückschlüsse auf die Wechselwirkungsprozesse, die bei der Nanostrukturierung relevant sind. In dem Experiment wird die Sondenspitze in Tunnelkontakt mit dem Substrat gebracht. Nach Justage des Lasers mit geringen Laserintensitäten, wird die Laserleistung langsam gesteigert. Bei niedrigen Strahlungsintensitäten (unter 0.1 MW/cm^2) sind keine Änderungen oberhalb des Rauschpegels des Tunnelstroms meßbar. Ab $\approx 0.1 \text{ MW/cm}^2$ für Au/W- und Ag/W-Spitzen bzw. $\approx 0.3 \text{ MW/cm}^2$ für W-Spitzen sind chaotische Stromerhöhungen zu beobachten. Die typische Zeitskala für diese Fluktuationen variiert von 10 ns bis zu einigen hundert μs . Teilweise ist eine Verzögerung von mehreren μs zwischen Laserpuls und Stromänderung zu beobachten. Die Amplituden liegen meist auf einem Niveau von einigen zehn $n\text{A}$. Nach Überschreitung einer Schwellleistung (Intensität ca. $1 - 3 \text{ MW/cm}^2$), konnte eine Modifikation der Substratoberflächen beobachtet werden. Dies korreliert mit einer Änderung im Verlauf des Stromsignals von einer chaotischen zu einer regulären Form. Die detektierte Stromamplitude steigt deutlich und wächst bei einer weiteren Steigerung proportional mit der Laserleistung. Abb. 4.12 zeigt den Verlauf des Stromsignals während der Nanostrukturierung mit einer Wolframspitze an einer Goldschicht. Die Stromkurve besitzt drei charakteristische Phasen. Die charakteristische Zeit der *schnellen* Komponente liegt im Bereich von wenigen Nanosekunden, die der *langsamen* Komponente im Bereich von einigen hundert μs . Die erste *schnelle* Phase zeigt keine nachweisbare Verspätung zum Laserpuls, besitzt eine Anstiegsgeschwindigkeit von $3 \text{ mA}/\mu\text{s}$ und dauert ca. 100 ns . Die maximal erreichte Amplitude beträgt ca. $100 \mu\text{A}$ (die höchste im ganzen Verlauf). Um eine Sättigung des Vorverstärkers zu vermeiden, wurde die Transimpedanz auf $30 \text{ k}\Omega$ reduziert. Nach dem Abfall der Amplitude auf ca. 15% des Maximalwertes läßt sich eine zweite, *langsame* Phase beobachten. Das Stromsignal dieser Komponente wächst auf einer Zeitskala von $100 - 200 \mu\text{s}$ bis zu 50% der Maximalamplitude an. In Phase Drei fällt das Stromsignal, meistens in gut erkennbaren Stufen bis auf den ursprünglichen Tunnelstrom. Diese letzte Phase hat eine zeitliche Dauer von einigen zehn μs . Bei der Nanostrukturierung mit Ag/W- und Au/W-Spitzen tritt der reguläre Verlauf früher ein (bei Intensitäten von $\approx 1 \text{ MW/cm}^2$). Weiterhin ist der Abfall nach der ersten Phase bei diesen Spitzen nicht so ausgeprägt (nur noch ca. 50%) und die Phasen Zwei und Drei sind kaum zu unterscheiden. Wie bei den Experimenten zur Elektronenemission variieren auch bei diesem Versuch die Schwellwerte und der zeitliche Verlauf von Spitze zu Spitze. Das qualitative Verhalten ist jedoch bei allen Spitzen gleich.



(a) Gesamter Stromverlauf in einem Tunnelübergang bei der Nanostrukturierung mit Laserstrahlung



(b) Schnelle Komponente des Stromverlaufs in einem Tunnelübergang bei der Nanostrukturierung mit Laserstrahlung



(c) Stufenförmiger Abfall der Tunnelstromantwort auf den ursprünglichen Tunnelstrom

Abb. 4.12: Tunnelstromantwort des Systems auf Laserbestrahlung

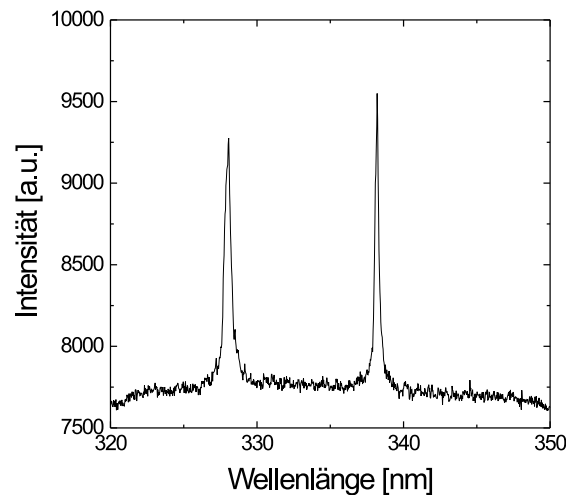


Abb. 4.13: Charakteristische Spektrallinien von Silber aufgenommen bei der Nanostrukturierung mit laserbestrahlten Rastersondenspitzen

4.3.3 Messung des optischen Emissionsspektrums einer Tunnelspitze unter Laserbestrahlung

Wie die theoretischen Berechnungen zeigen, sollte es unter bestimmten Voraussetzungen bezüglich der Wahl der Spitze/Substrat-Materialien und der Geometrien zu hohen Feldverstärkungen und Temperaturen im eng begrenzten Bereich des Tunnelkontakts kommen. Als Folge sind bei bestimmten Laserpulsleistungen Feldemission und Ionisation (Plasmaerzeugung) von Spitze/Substrat-Materialien zu erwarten. Beide Phänomene sind von Lichtemission mit charakteristischen Spektrallinien begleitet. Weiterhin strahlt eine erhitzte Spitze nach dem Strahlungsgesetz von PLANCK. Die experimentelle Überprüfung der Feldemission- und Ionisation-Phänomene während der Nanostrukturierung wurde mit der in Abb. 4.6 skizzierten Anordnung durchgeführt. In den Experimenten mit Wolframspitzen konnte bei Laserpulsleistungen bis zur Ablationsschwelle keine Lichtemission beobachtet werden. In Experimenten mit Ag/W-Spitzen konnten, bei einer Laserleistung in Höhe der Nanostrukturierungsschwelle und bei Integration über 1000 Laserpulse, charakteristische Spektrallinien für Silber nachgewiesen werden (Abbildung 4.13).

4.4 Schlußfolgerung

Aufgrund der experimentellen Untersuchungen des Stromverlaufs und der Lichtemission am Spitze-Substrat-System bietet sich, unter Berücksichtigung der theoretischen Überlegungen,

folgende Erklärung zur Wechselwirkung bei der Nanostrukturierung mit dem FOLANT Verfahren an:

Basierend auf den Ergebnissen der Messung des zeitlichen Verlaufs des Tunnelstroms läßt sich der Nanostrukturierungsprozeß in drei Phasen unterteilen: In der ersten Phase, in einem Zeitbereich einiger zehn Nanosekunden nach dem Laserpuls, kommt es durch die lokale Feldverstärkung zu einer räumlich begrenzten Erwärmung der Spitze und der Substratoberfläche. Der schnelle Stromanstieg in dieser Phase ist in erster Linie auf die Feldemission zurückzuführen. Wie oben gezeigt werden konnte, setzt die Feldemission bereits deutlich unter der Intensitätsschwelle für Nanostrukturierung ein. Aufgrund des schnellen Abfalls des Strompulses läßt sich ausschließen, daß eine makroskopische thermische Ausdehnung des gesamten bestrahlten Spitzenbereichs (Abmessung $d = 100\mu m$) dafür verantwortlich ist. Thermische Prozesse besitzen für ein solches Raumgebiet eine typische Relaxationszeit von:

$$\tau = \frac{d^2 \rho c_{th}}{\lambda_{th}} \approx 150\mu s. \quad (4.3)$$

Daraus folgt, daß sich die Wärmeenergie während des Laserpulses auf ein Volumen mit einem Durchmesser von ca. $1\mu m$ verteilt. Im vorderen Spitzenbereich ($1 - 2\mu$ vom Spitzenapex) erfolgt so eine vollständige Durchwärmung innerhalb des Laserpulses. Die hieraus resultierende thermische Ausdehnung liegt unter einem nm . Im oberen Spitzenbereich erfolgt lediglich eine Erwärmung der Oberflächenschicht. Dies führt zu einer Verbiegung der Spitze, welche möglicherweise zu einem kurzfristigen mechanischen Kontakt führt. Die erste Signalphase läuft qualitativ bei allen Spitzen gleich ab.

Im weiteren Verlauf unterscheiden sich Wolframspitzen von Au/W- oder Ag/W-Spitzen. Für die Wolframspitzen erfolgt in der zweiten Phase (nach Abklingen der Emissionsprozesse) durch Wärmetransport eine langsame Verteilung der Wärmeenergie auf ein größeres Spitzenvolumen. Die Verbiegung nimmt ab und die Ausdehnung wächst bis zu einem maximalen Wert. In der dritten Phase folgt eine Abkühlung der Spitze und die Rückkehr zum Anfangszustand. Der Stromverlauf in den Phasen Zwei und Drei ist durch das Eindringen der Spitze in das Substrat-Material (mechanischer Kontakt) gekennzeichnet. Die auftretenden Ströme von einigen zehn μA und einer zeitlichen Dauer von einigen hundert μs verursachen einen zusätzlichen Temperaturanstieg (JOULSCHE Wärme, NOTTINGHAM Effekt) deren Höhe jedoch kontrovers diskutiert wird [83, 84]. Ein Temperaturanstieg um einige 100 Kelvin im Spitzenbereich scheint jedoch realistisch, so daß es im Fall von beschichteten Wolframspitzen zu einem Überschreiten der Schmelztemperatur des Substrats kommen kann. Desweiteren läuft im Fall von Au/W- und Ag/W-Spitzen die Nanostrukturierung wegen der hohen Verstärkung der Edelmetallschicht bei wesentlich niedrigeren Laserpulsleistungen ab. Es kommt zum Materialübertrag von der Spitze auf das Substrat und zur Bildung von Nano-Hügeln. Aufgrund der gemessenen Spektrallinien von Silber ist

die Bildung eines Plasmas wahrscheinlich. Das Stromsignal der zweiten und dritten Phase ist durch das relativ langsame Abziehen der Spitze aus dem übertragenen Material bedingt.

5 Berechnung der Feldverteilung in nahfeldoptischen Sondenspitzen

Die in Kapitel 3.1 erzielten Erkenntnisse zur Modellierung der Feldverteilung sind auf andere SXM-Verfahren übertragbar. Im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit wurde diese Methoden daher zur Berechnung der Feldverteilung in SNOM-Spitzen genutzt.

5.1 Einleitung

In der *klassischen* Optik ist das Auflösungsvermögen p_{min} von Mikroskopen durch das ABBE-Kriterium

$$p_{min} = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \quad (5.1)$$

gegeben. Wobei α den Eingangsaperturwinkel des Instruments beschreibt. Die maximal erreichbare Auflösung beträgt somit $\lambda/2n$. Um eine Verbesserung der Auflösung zu erreichen, wurde bereits 1928 von Synge [85] vorgeschlagen, Aperturen mit Abmessungen kleiner der Wellenlänge zu verwenden. Die erste Anwendung von Nahfeldeffekten in der Mikroskopie erfolgte jedoch erst über 40 Jahre später im Mikrowellen- und fernen Infrarotbereich. Ash und Nichols [86] erzielten eine Auflösung von $\lambda/60$, Massey [87] experimentierte mit einem ersten Nahfeldmikroskop im fernen IR. Diese Technik wurde von Pohl u.a. [88], Fischer [89] und Betzig u.a. [90] modifiziert und führte zur Entwicklung des ersten optischen Nahfeldmikroskops (engl.: *Scanning Near Field Optical Microscope*, *SNOM*). Mit diesem Gerät konnte auch im optischen Bereich die ABBE-Barriere erstmals unterschritten werden.

Wie der Name schon sagt, beruht das SNOM auf dem Prinzip der Rastersondenmikroskopie. Als Sondenspitze wird eine Lichtquelle- oder *senke* mit Abmessungen verwendet, die unterhalb der Wellenlänge des von ihr emittierten Lichts liegen. Das Auflösungsvermögen eines solchen Nahfeldmikroskops ist durch die räumlichen Abmessungen der Lichtquelle/senke begrenzt. Die Verbesserung der Ortsauflösung geht jedoch im allgemeinen auf Kosten der zur Verfügung stehenden Lichtintensität. Typische SNOM-Spitzen sind z.B. gezogene oder geätzte Lichtleitfasern, deren konischer Bereich mit Metall bedampft wird und somit einen Hohlleiter darstellt. Das Ende der Spitze wird hierbei nicht beschichtet, so daß sich eine metallische Apertur bildet.

In der optischen Nahfeldmikroskopie unterscheidet man eine Reihe von Konzepten, die sich hinsichtlich der Funktion der Sondenspitze unterscheiden. Im Transmissions-[91] und internen Reflektionsmode[89, 92] dient die Apertur als Lichtquelle, im Kollektionsmode [90] als

Lichtsensor. Weiterhin ist noch zu erwähnen, daß i.a. nicht das optische Antwortsignal zur Anstandskontrolle zwischen Spitze und Probe verwendet wird. Bei leitenden Proben nutzt man statt dessen den Tunnelstrom als Regelgröße [93, 94, 95], bei nicht leitenden Proben erfolgt die Abstandskontrolle mit Hilfe der Scherkraft-Technik [91].

Um das Ausbreitungsverhalten von elektromagnetischen Wellen in Hohlleitern zu analysieren müssen wieder die *Maxwellschen* Gleichungen mit den entsprechenden Randbedingungen gelöst werden. Hierbei zeigt sich, daß es zu einer gegebenen Hohlleitergeometrie charakteristische Feldverteilungen gibt, die als Moden bezeichnet werden. Zu jeder dieser Moden gehört eine kritischen Frequenz, die im englischen als *cut off frequency* bezeichnet wird und eine Funktion der transversalen Hohlleiterabmessungen ist. Unterschreitet die Strahlungsfrequenz diesen kritischen Wert, ist die entsprechende Mode nicht mehr ausbreitungsfähig und wird in longitudinale Richtung exponentiell gedämpft. Die Mode mit der kleinsten *cut off* Frequenz wird auch als fundamentale Mode des Hohlleiters bezeichnet. Für eine Reihe von Hohlleiterstrukturen läßt sich die kritische Frequenz auf analytischem Wege bestimmen (siehe Anhang A). Bei typischen SNOM-Spitzen wird der *Cut-Off* Punkt, also der Punkt, bei dem sich der transversale Spitzenquerschnitt so verringert hat, daß die fundamentale Hohlleitermode nicht mehr ausbreitungsfähig ist, bereits weit oberhalb der Apertur erreicht, so daß nur ein Bruchteil der eingespeisten Lichtleistung bis zur Apertur gelangt. Die typische Ortsauflösung einer SNOM-Spitze liegt im Bereich einiger 10 bis 100 nm, wobei die gemessene Transmissionseffizienz, der in die Spitze eingekoppelten zur emittierten Lichtleistung, im Bereich von $10^{-5} - 10^{-7}$ [96] liegt. Aufgrund dieser geringen Transmission ist eine Kombination von leistungsintensiven, analytischen Methoden, wie beispielsweise der Raman-Spektroskopie, mit der SNOM-Technik schwierig zu realisieren. Um aus dem Antwortsignal einer mit einer SNOM-Spitze abgetasteten Oberfläche ein Ramanspektrum zu extrahieren, sind Integrationszeiten von einigen Minuten pro Bildpunkt notwendig. Soll ein orts aufgelöstes Ramansignal durch Abrastern der Oberfläche gewonnen werden, beläuft sich die Abtastzeit auf minimal einige Stunden. Es ist problematisch die Sondenspitze über einen solchen Zeitraum driftfrei über der Oberfläche zu halten. Trotz dieser Hürden gibt es Bestrebungen, diese beiden Methoden zu kombinieren [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. Ein möglicher Ausweg wäre die Entwicklung neuartiger Sondenspitzen (z.B. Tetraederspitze, Koaxialspitze [97, 98]), die hohe Ortsauflösung und hohe Transmission miteinander vereinigen. Ein weiterer Ansatz, der bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert wurde, wäre die Verwendung von aperturlosen Sondenspitzen.

Die unter Kapitel 3.1 verwendete *Finite Integration Technique* eignet sich ebenfalls zur Modellierung der Feldverteilung in komplexeren Geometrien. Die vorliegende Arbeit wurde daher um diesen Punkt erweitert. Insbesondere wird auf die Feldverteilung der sogenannten Koaxialspitze eingegangen. Ziel dieses Kapitels ist es, zu klären, ob solche Sondenspitzen gegenüber den herkömmlichen Spitzen eine verbesserte Transmission aufweisen und gegebe-

nenfalls einige grundsätzliche Designregeln für koaxiale SNOM-Spitzen aufzustellen.

5.2 Einsatz der numerischen Methoden in der Nahfeldoptik

5.2.1 SNOM-Spitze

Die oben gegebene Transmissions-effizienz bezieht sich auf gemessene Werte der in die Faser eingekoppelten zur emittierten Lichtleistung. Um diese zu bestimmen, wird das von der SNOM-Spitze ausgehende Fernfeld gemessen. Dieser Wert berücksichtigt somit sowohl das Ausbreitungsverhalten (Dämpfung und Reflexion) innerhalb der SNOM-Spitze, als auch die Umwandlungseffizienz der evaneszenten Welle innerhalb des *Cut-Off*-Bereichs der Spitze in eine propagierende Welle nach der Apertur. Für nahfeldoptische Messungen ist letztere jedoch nicht unbedingt von Bedeutung. Da sich die zu untersuchende Probe im Nahfeld der Spitze befindet, ist vielmehr die lokale Feldstärke an diesem Ort von Interesse, unabhängig davon, ob sie zu einer propagierenden oder evaneszenten Welle gehört. Als Beispiel für die Nahfeldmikroskopie mit evaneszenten Wellen sei die Dunkelfeld-SNOM-Mikroskopie (auch engl. *Photon Scanning Tunneling Microscopy, PSTM*) erwähnt [99]. Bei dieser Methode wird die Substratoberfläche von unten beleuchtet. Der Einfallswinkel wird dabei so gewählt, daß es an der Substratoberfläche zur Totalreflexion kommt. Die evaneszente Welle oberhalb der Substratoberfläche wird mittels SNOM-Spitze detektiert.

In dieser Arbeit wird in erster Line die elektrische Energiedichte am Ort der Probe (wenige Nanometer unter der Apertur) als Vergleichskriterium für die Effektivität der verschiedenen SNOM-Spitzen herangezogen. Als Referenz für weitere Simulationen wurde die elektrische Energiedichte für mehrere Apertursonden berechnet.

Abbildung 5.1 zeigt einen 3D-Schnitt durch die modellierte Geometrie. Die gezeigte Spitze besteht aus einem rechteckigen Hohlleiter, der durch einen metallbeschichteten Pyramidenstumpf abgeschlossen wird.

Die Spitze des Pyramidenstumpfs ist unbeschichtet und bildet eine rechteckige Apertur. Die Anregung der Struktur erfolgt an der oberen Grenzfläche (z_{min}) durch die Fundamental-mode (H_{01}) des rechteckigen Hohlleiters. Die kritische Länge für den *Cut-Off* dieser Mode liegt bei $a \leq \frac{\lambda_0}{2\sqrt{\varepsilon(\omega)}}$ [100], wobei a die Kantenlänge des rechteckigen Hohlleiters, λ_0 die Vakuumwellenlänge der einfallenden Strahlung und $\varepsilon(\omega)$ die dielektrische Funktion des sich im Inneren des Hohlleiters befindlichen Materials ist. Die Berechnung der Feldverteilung der anregenden Mode wurde ebenfalls numerisch durchgeführt. Zur Vereinfachung wurde die Metallbeschichtung des Hohlleiters an der Grenzfläche als perfekt leitend ($\sigma = \infty$) angenommen. Weiterhin wurde eine Polarisation des \vec{E} -Feldes vorgegeben. Aufgrund der Symmetrie der Spitze läßt sich, durch geeignete Wahl der Randbedingungen an den Symmetrieebenen, die zu berechnende Geometrie auf $1/4$ der Ursprungsgröße reduzieren. Abbildung 5.2 zeigt

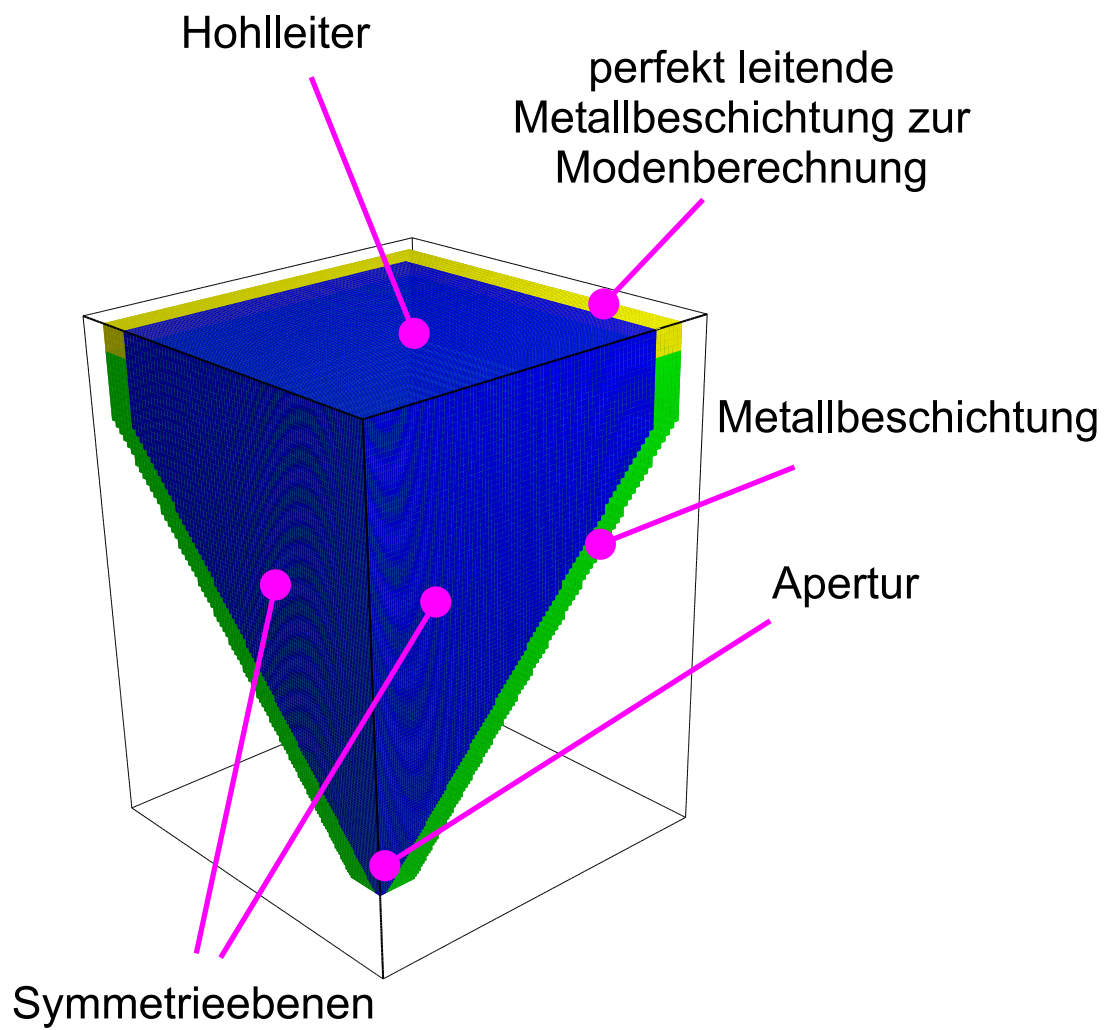


Abb. 5.1: 3D-Ansicht der zu berechnenden Apertursonde

eine Anzahl numerisch berechneter Eigenmoden.

Die Anzahl der Gitterzellen für die zu berechnende Geometrie wurde auf 2 Millionen festgelegt, wobei die Gitterzellendichte nicht konstant gehalten sondern zur Apertur hin gesteigert wurde. Die Abmessung einer Gitterzelle im Zentrum der Apertur beträgt $5.6 \times 5.6 \times 4.3 \text{ nm}^3$.

Neben der rechteckigen Sondenform wurden auch Apertursonden runder Geometrie modelliert. Diese kommt den aus gezogenen Lichtleitfasern resultierenden SNOM-Spitzen sehr nahe. Die Anregung erfolgt hier durch die TE_{11} -Mode (Abbildung 5.3(a) bis 5.3(c)) des runden Hohlleiters, dessen *Cut-Off*-Durchmesser bei $d \leq \frac{2 \cdot \lambda_0}{3.412 \sqrt{\epsilon}}$ liegt [101].

Die Transmissionseffizienz gezogener oder geätzter SNOM-Spitzen werden im wesentlichen durch den Aperturdurchmesser, sowie durch die Länge des *Cut-Off* Bereiches bestimmt. Weitere Parameter sind die Materialwahl und die Dicke der Metallbeschichtung. Diese Eigenschaften wirken sich auch auf die zu erzielende Ortsauflösung aus.

In den vorliegenden Simulationen wurde der Aperturdurchmesser variiert und die Abhängigkeit der elektrischen Energiedichte in der Ausgangsapertur von diesem Parameter bestimmt. Die Berechnungen wurden sowohl für perfekt leitende Metalle (engl.: *perfectly electric conducting, PEC*) als auch für Wolfram und Aluminium durchgeführt. Für die realen Metalle wurden zusätzlich noch die verschiedenen Beschichtungsdicken betrachtet.

SNOM-Spitzen mit perfekt leitender Beschichtung

Abbildung 5.4 zeigt die zeitliche Entwicklung der relativen elektrischen Energiedichte (proportional $|\vec{E}|^2$) innerhalb einer Apertursonde rechteckigen Querschnitts mit perfekt leitender Beschichtung (Aperturdurchmesser 80 nm , logarithmische Farbskala über 8 Dekaden, beliebige Einheiten, z-Achse entlang der Spitze, \vec{E} -Feld Polarisation der einfallenden Mode senkrecht zur Betrachtungsebene).

Aufgrund von Reflexionen bildet sich eine quasi stehende Welle innerhalb der Spitze.

Die Randbedingungen an der oberen Grenzfläche wurden so gewählt, daß die reflektierte Welle austreten kann. Um eine mögliche Modentransformation innerhalb der Spitze zu berücksichtigen, wurden auch höhere Eigenmoden des Hohlleiters zum Durchgang durch die obere Grenzfläche zugelassen. Die Energiedichte nimmt im konischen Bereich der Spitze zunächst zu. Erst im unteren Teil der Sondenspitze ist die *Cut-Off*-Bedingung erfüllt und die Energiedichte klingt exponentiell ab.

Abbildung 5.5 zeigt die Momentaufnahme der relativen elektrischen Energiedichte für Spitzen mit verschiedenen Aperturabmessungen bei jeweils gleicher Phasenlage des einfallenden Feldes. Die Kantenlänge des quadratischen Hohlleiters beträgt $2 \text{ } \mu\text{m}$, die Länge des konischen Bereichs $2 \cdot \lambda = 1064 \text{ nm}$.

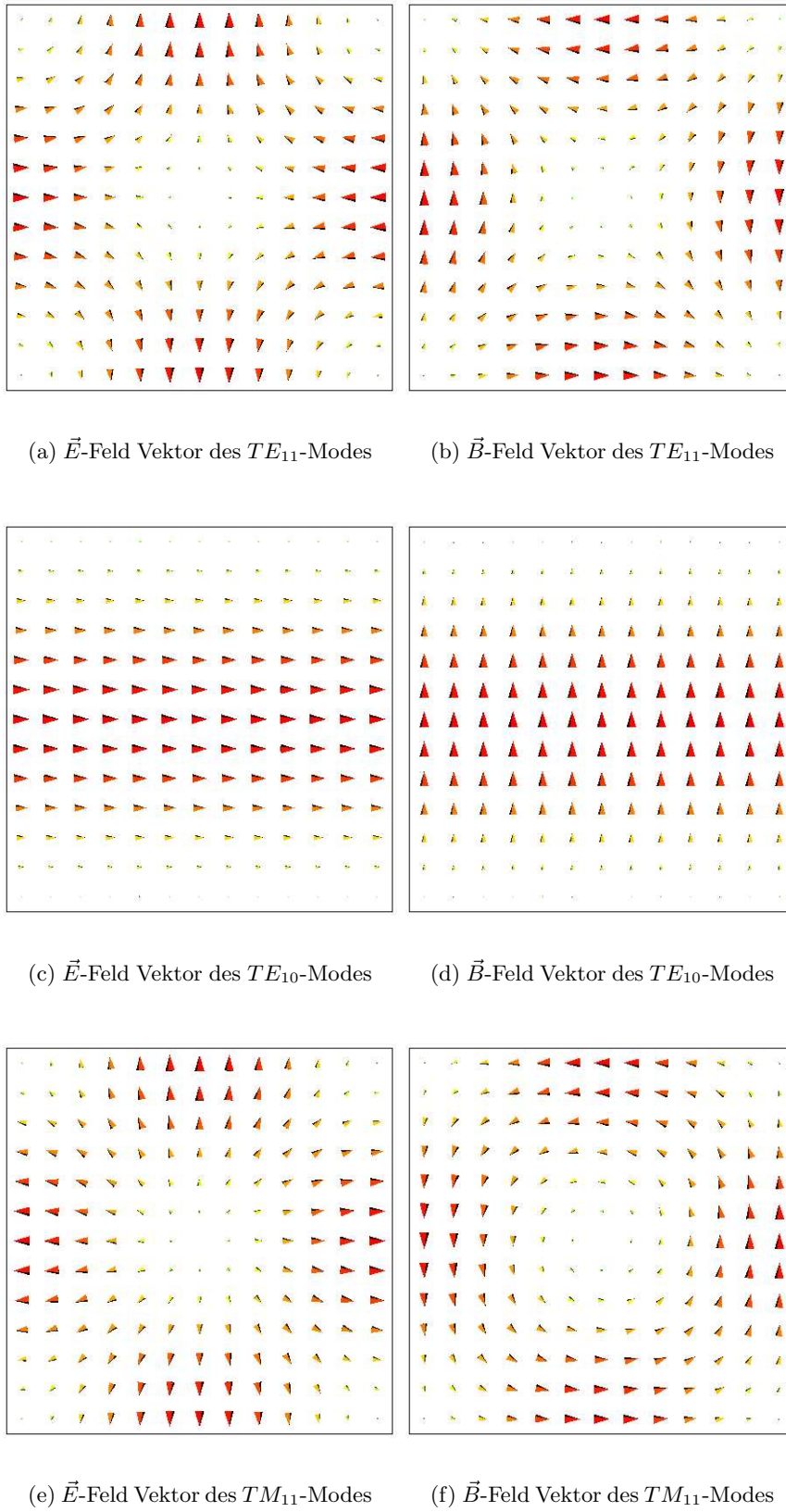


Abb. 5.2: Transversale Feldkomponenten einiger numerisch errechneter Eigenmoden eines rechteckigen Hohlleiters

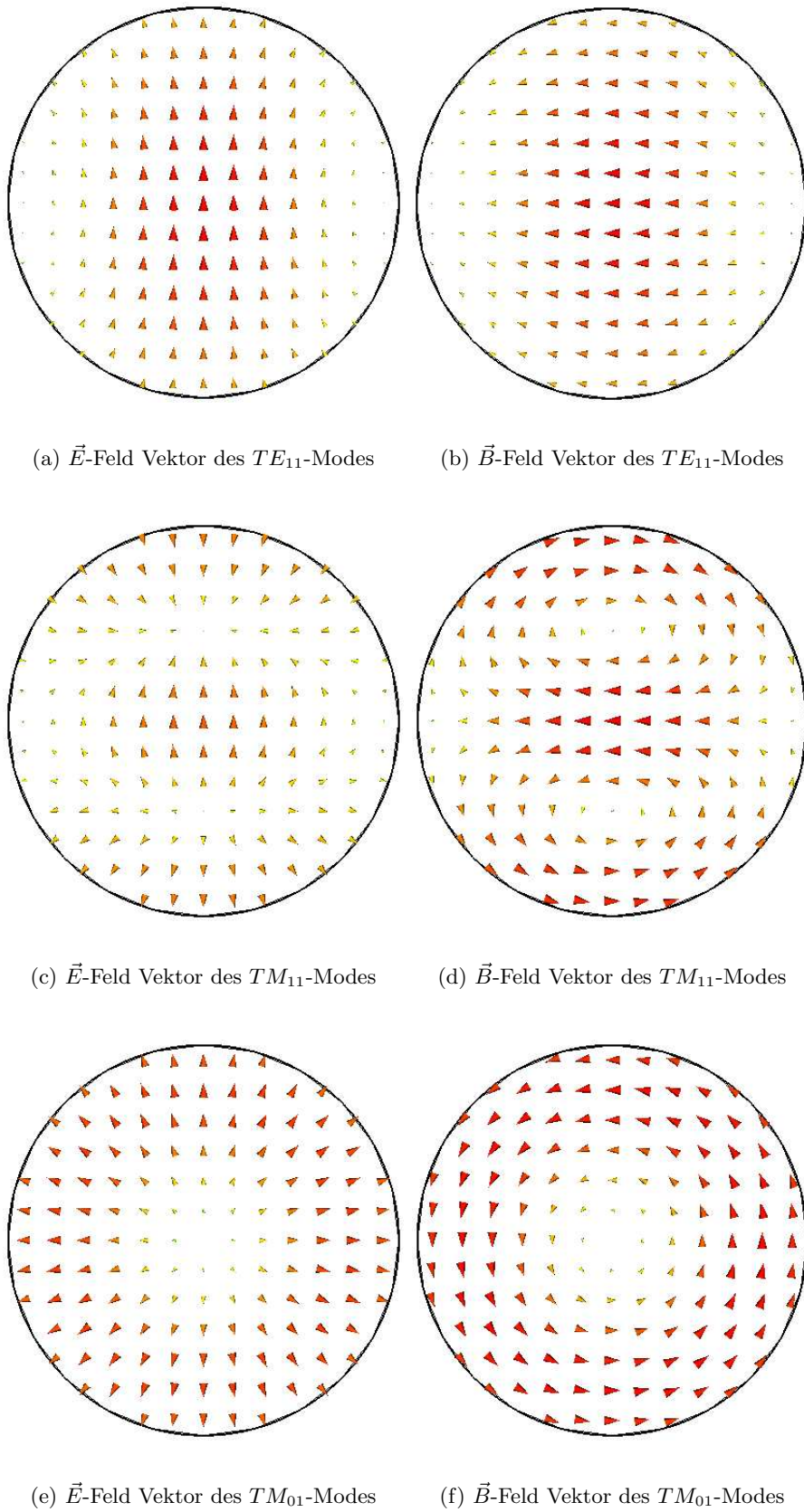


Abb. 5.3: Transversale Feldkomponenten einiger numerisch errechneter Eigenmoden eines runde Hohlleiters

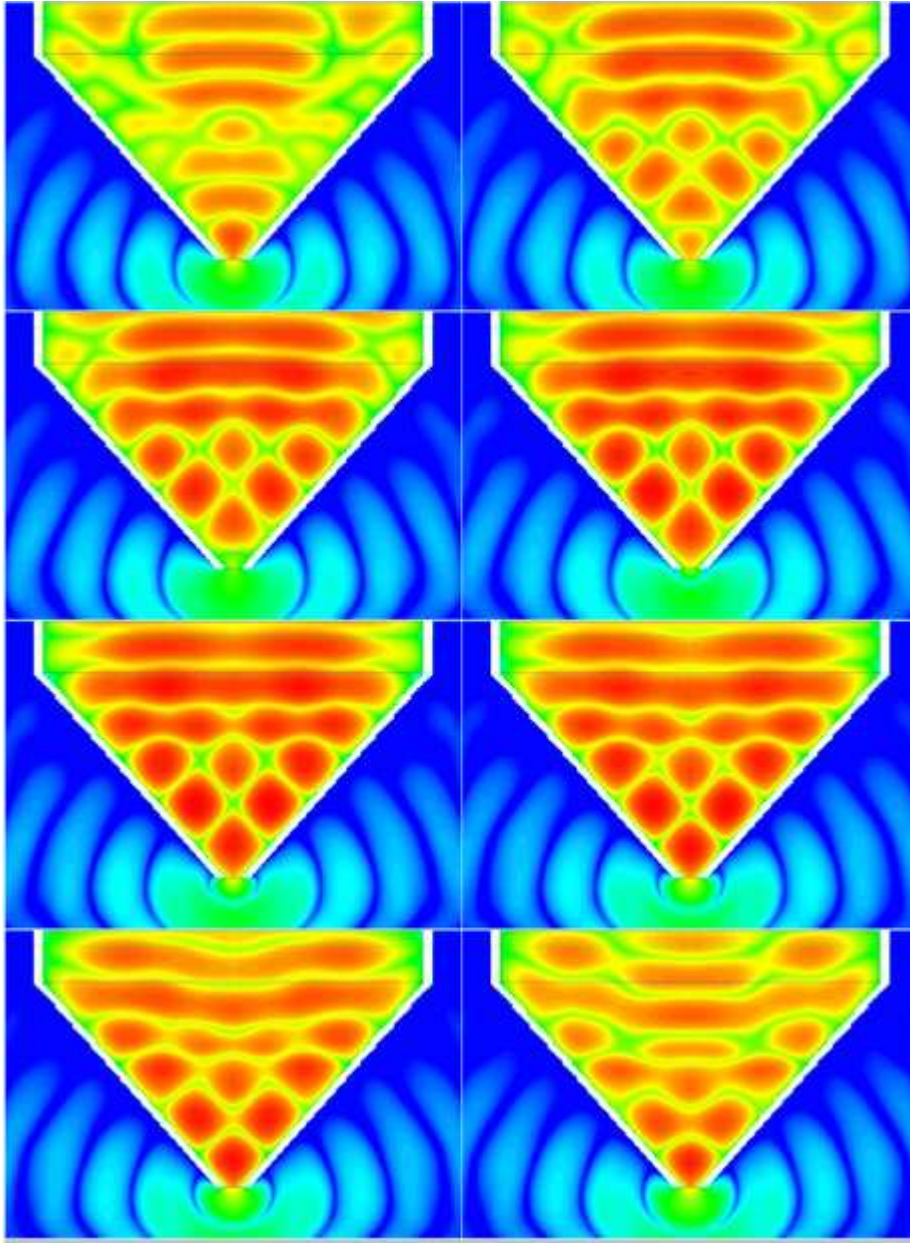


Abb. 5.4: Zeitliche Entwicklung der relativen elektrischen Energiedichte in einer pyramidenförmigen SNOM-Spitze mit PEC-Beschichtung. Das \vec{E} -Feld ist senkrecht zur Betrachtungsebene polarisiert. Die logarithmische Farbskala entspricht 8 Dekaden. Der Phasenschritt pro Bild beträgt $\pi/8$

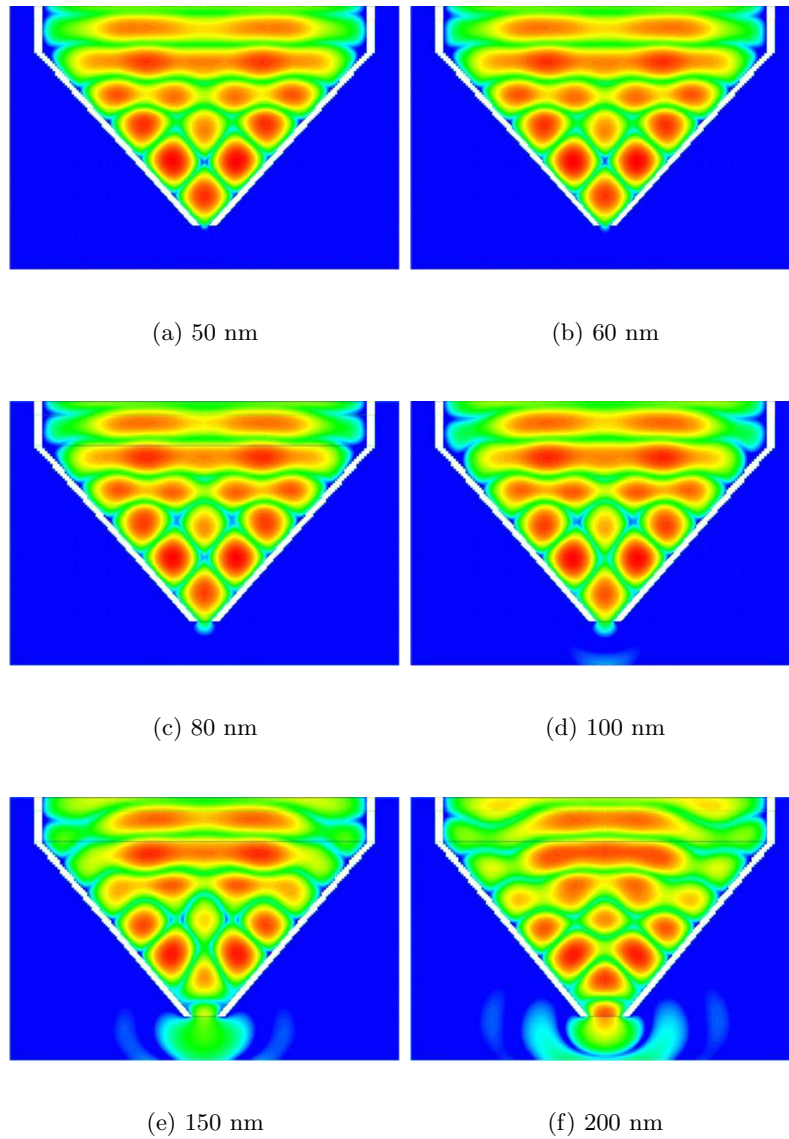


Abb. 5.5: Momentaufnahme der relativen elektrischen Energiedichte für Spitzen verschiedener Aperturabmessungen bei gleicher Phasenlage des einfallenden Feldes. Das einfallende \vec{E} -Feld ist senkrecht zur Betrachtungsebene polarisiert. Die logarithmische Farbskala entspricht 4 Dekaden

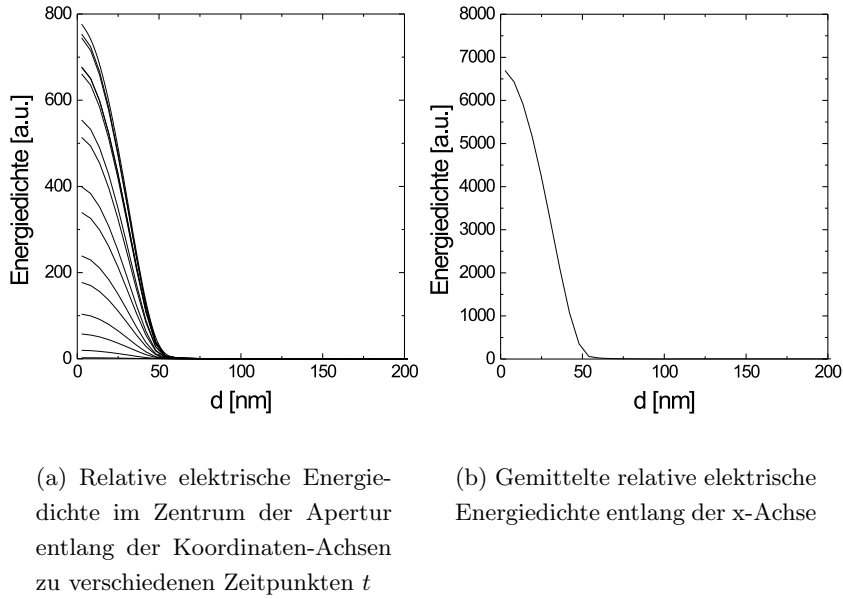


Abb. 5.6: Relative elektrische Energiedichte im Zentrum der Apertur einer PEC beschichteten SNOM-Spitze. Kantenlänge der rechteckigen Apertur: 100 nm

Die relative elektrische Energiedichte in der Apertur reduziert sich mit kleinerer Kantenlänge. Zur Bestimmung der Transmissionseffizienz und der Ortsauflösung wurde die zeitabhängige relative elektrische Energiedichte im Zentrum der Apertur entlang der x-Achsen betrachtet. Durch Summieren der Kurven erreicht man eine zeitliche Mittelung über eine Periode. Amplitude und Halbwertsbreite lassen sich als Maß für die zu erwartende Transmissionseffizienz und Ortsauflösung deuten. Abbildung 5.6(a) zeigt die relativen elektrischen Energiedichten für verschiedene Zeiten t für eine PEC beschichtete SNOM-Spitze mit einer Aperturkantenlänge von 100 nm , Abbildung 5.6(b) die daraus resultierende gemittelte Verteilung.

Trägt man die Maxima der gemittelten Energiedichte gegen die Kantenlänge der Apertur auf einer doppelten logarithmischen Skala auf, liegen die berechneten Werte auf einer Geraden (Abbildung 5.7). Der Zusammenhang zwischen den beiden Größen läßt sich durch ein Potenzgesetz ausdrücken, dessen Exponent sich aus der Steigung der Geraden ermitteln läßt. Für die oben beschriebenen Spitzen beträgt die Geradensteigung 4,8.

Um die Abhängigkeit der Transmissionseffizienz von der Kantenlänge der Apertur zu bestimmen, ist zu berücksichtigen, daß die Aperturfläche zusätzlich mit d^2 skaliert. Für die Transmissionseffizienz T ergibt sich somit:

$$T \sim d^{6,8}, \quad (5.2)$$

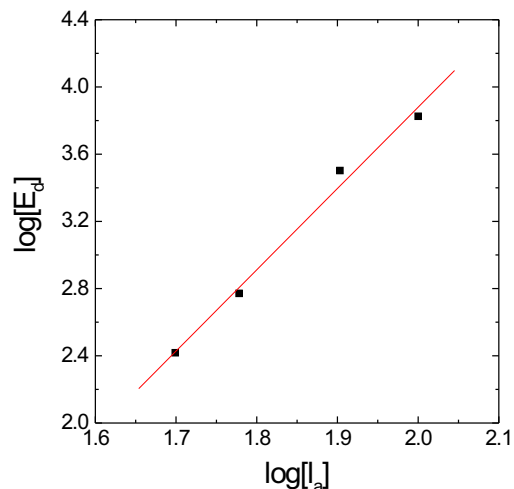


Abb. 5.7: Zeitgemittelte, elektrische Energiedichte im Zentrum der Apertur in Abhängigkeit von der Kantenlänge l der Apertur. Länge des konischen Bereichs $2 \cdot \lambda = 1064 \text{ nm}$

Dieses Ergebnis deckt sich im wesentlichen mit aus der Literatur bekannten Resultaten. Nach Jackson [100] skaliert die transmittierte Lichtenergie beim Durchgang durch eine, im Vergleich zur Wellenlänge kleinen, kreisförmigen Apertur, die sich in einer PEC-Platte befindet, mit der sechsten Potenz des Aperturdurchmessers. Die Ortsauflösung von PEC-beschichteten Spitzen ist nur durch die Abmessung der Apertur begrenzt, da die Felder innerhalb des Leitermaterials verschwinden.

Apertur-Spitzen mit realer Metallbeschichtung

Bei PEC-beschichteten Spitzen kann sich eine einfallende Hohlleitermode ohne Verlust bis zum *Cut-Off*-Punkt fortpflanzen. Die Wellenzahl ist reell. Am *Cut-Off* Punkt erfolgt der abrupte Übergang zu einer rein imaginären Wellenzahl. Die propagierende, verlustfreie Mode wird in eine evaneszente Mode umgewandelt, die exponentiell gedämpft wird. Die Ortsauflösung einer solchen Spitze wird ausschließlich vom Aperturdurchmesser bestimmt, da das elektromagnetische Feld in der Metallbeschichtung verschwindet. Die auftretenden Hohlleitermoden sind transversaler Natur, so daß entweder die elektrische oder die magnetische Komponente des Feldes in Ausbreitungsrichtung verschwindet¹.

Dies gilt für reale Metalle mit endlicher Leitfähigkeit nicht mehr. Das Feld dringt in die Metallbeschichtung ein. Aufgrund der OHMSCHEN Verluste im Metall, ist die Wellenzahl der

¹Entsprechend werden diese Moden als TE- (transversal elektrische) oder TM-(transversal magnetische) Moden bezeichnet. Eine genauere Darlegung der Wellenausbreitung in dielektrischen Wellen- und Hohlleitern kann in Anhang A gefunden werden.

Hohlleitermoden immer komplex. Ein *Cut-Off* Punkt als solcher ist somit nicht zu indentifizieren. Die Bezeichnung *Cut-Off* bezieht sich daher im folgenden auf den entsprechenden Punkt eines PEC-beschichteten Hohlleiters und den zu dieser Struktur gehörenden Eigenmoden. Für Hohlleiter mit realer Metallbeschichtung geht weiterhin die transversale Natur der Eigenmoden verloren, so daß sowohl die elektrische als auch die magnetische Komponente des Feldes in Ausbreitungsrichtung von Null verschieden sein können. Im allgemeinen sind diese Komponenten jedoch klein gegenüber der Felder in transversaler Richtung. Von Novotny und Hafner [102] wurde, unter anderem, die komplexe Wellenzahl als Funktion des Innendurchmessers eines aluminiumbeschichteten, runden Hohlleiters berechnet und benannt. Für Innendurchmesser d_i deutlich größer als der *Cut-Off*- Durchmesser ($d \gg \lambda$) beträgt der Imaginärteil der Wellenzahl $Im(k_z) \approx 0,01 \cdot k_o$. Die Propagationslänge l_p , nach der das \vec{E} -Feld auf $1/e$ abgefallen ist, liegt somit im Bereich einiger Wellenlängen.

Für Innendurchmesser d_i kleiner als der *Cut-Off*-Durchmesser ($d_i < \frac{2 \cdot \lambda_0}{3,412 \sqrt{\epsilon}}$) erfolgt ein starker Anstieg im Imaginärteil von k_z auf über 1. Die Propagationslänge wird unter eine Wellenlänge gedrückt. Für Innendurchmesser kleiner *Cut-Off* ist die Dämpfung für aluminiumbeschichtete Hohlleiter etwas geringer als für PEC-beschichtete. Gleichzeitig ist jedoch die transversale Ausdehnung des Feldes größer, da die Felder in die Metallbeschichtung eindringen. Die Eindringtiefe δ (*Skintiefe*) ist eine Funktion des Materials und der Wellenlänge. Ist die Metallbeschichtung der Spitze zu dünn, wird das Feld nicht mehr bis zur Apertur geführt. Ein Teil der Lichtenergie durchdringt bereits vor Erreichen der Apertur die Metallbeschichtung, wie in Abbildung 5.8 zu sehen ist. Im Bereich der Apertur führt das Durchdringen des Metalls zu einer Verschlechterung der Ortsauflösung. Die theoretische Grenze für das Auflösungsvermögen gezogener und geätzter SNOM-Spitzen beträgt das Doppelte der Eindringtiefe. In der Praxis werden daher vor allem Metalle mit geringer Skintiefe, insbesondere Aluminium, als Beschichtungsmaterial verwendet. Abbildung 5.9 zeigt eine Momentaufnahme der elektrischen Energiedichte für mit Wolfram beschichtete Spitze mit verschiedenen Aperturkantenlängen (Kantenlänge: 40 nm – 200 nm, Länge des konischen Bereichs $2 \cdot \lambda = 1064$ nm, Dicke der Metallbeschichtung 150 nm). Wie in der Abbildung zu sehen ist, reduziert sich die effektive Austrittsfläche, aufgrund der großen *Skintiefe* (siehe Tabelle 5.1, nur unmerklich bei kleiner werdenden Kantenlängen). Die Ortsauflösung ist entsprechend konstant für Kantenlängen kleiner 100 nm. Die Transmissionseffizienz einer solchen Spitze hängt ebenfalls nur schwach von der Kantenlänge ab. Für die Transmissionseffizienz einer Wolfram beschichteten SNOM-Spitze gilt:

$$T \sim r^{0.62}. \quad (5.3)$$

Ein deutlich besseres Verhalten zeigt Aluminium. Aufgrund seiner geringen Skintiefe erlaubt Aluminium, wie in Abbildung 5.10 zu sehen ist, eine bessere Begrenzung des optischen Feldes. Die einfallende Mode wird besser bis zur Apertur geführt. Für die Abhängigkeit

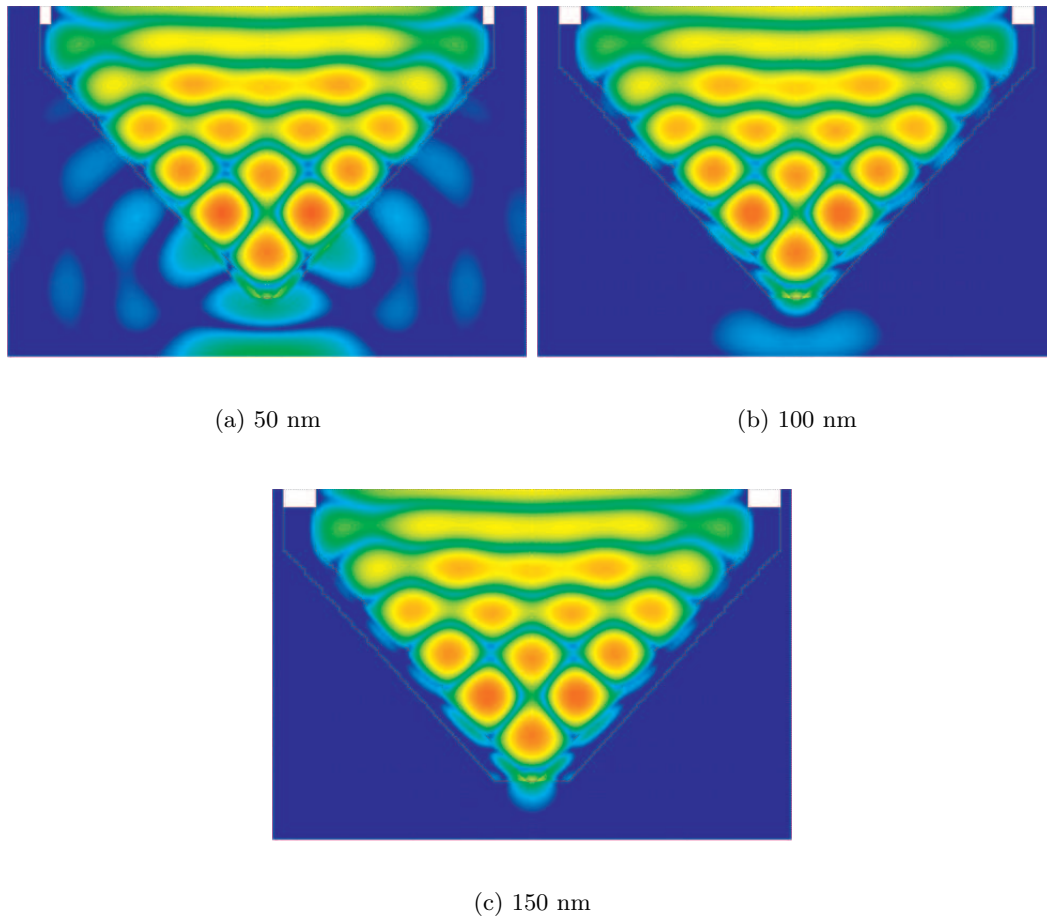


Abb. 5.8: Momentaufnahme der elektrischen Energiedichte für Spitzen mit Wolframbeschichtung bei jeweils gleicher Phasenlage des einfallenden Feldes. Aperturfläche: $40 \times 40 \text{ nm}^2$. Angegeben ist jeweils die Dicke der Wolframbeschichtung. Die logarithmische Farbskala entspricht 4 Dekaden

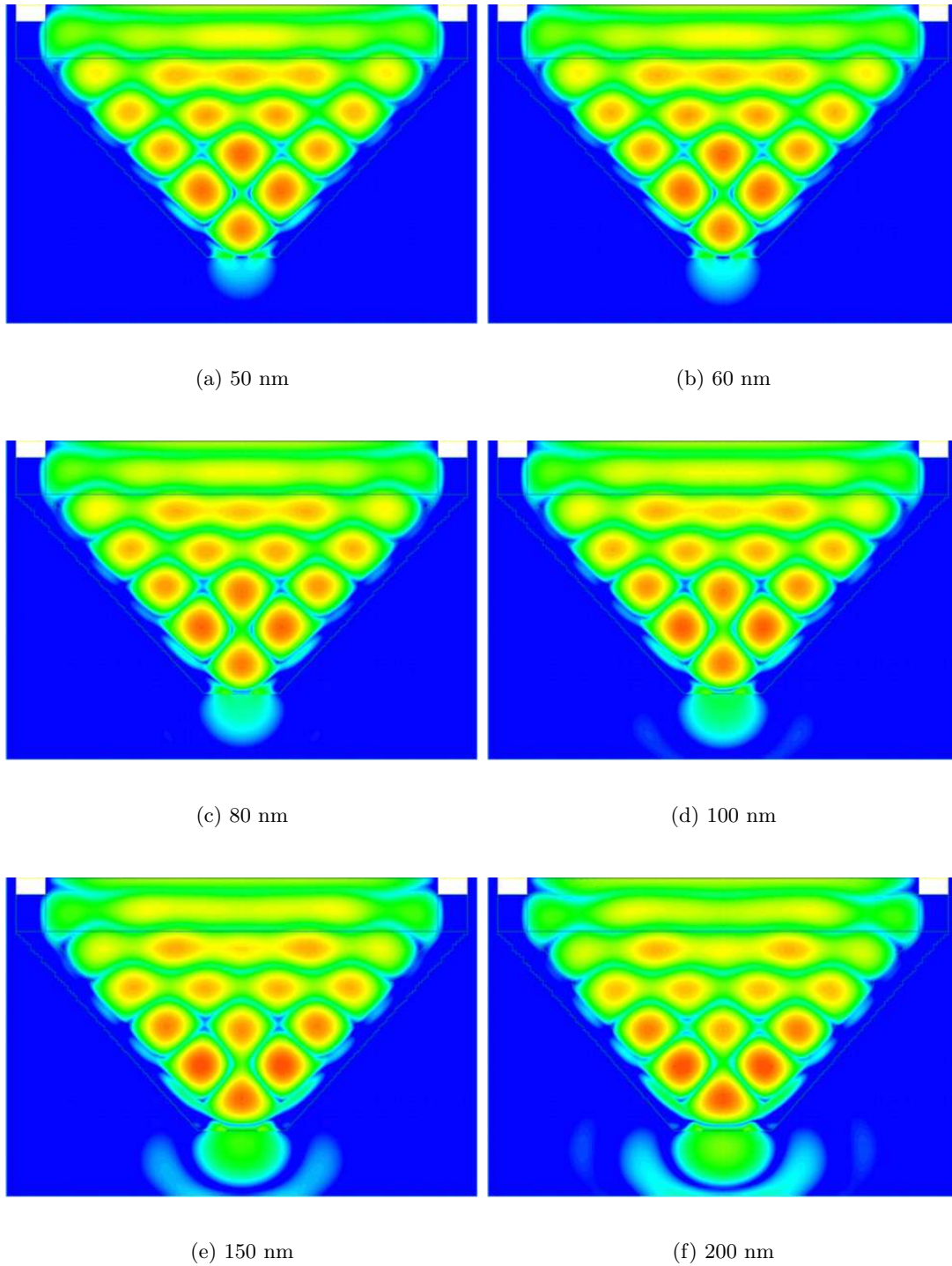


Abb. 5.9: Momentaufnahme der elektrischen Energiedichte für Spitzen verschiedener Aperturabmessungen bei gleicher Phasenlage des einfallenden Feldes. Logarithmische Farbskala über 4 Dekaden, Beschichtungsmaterial: Wolfram

der Transmissionseffizienz von der Kantenlänge der Apertur einer Aluminium beschichteten SNOM-Spitze gilt:

$$T \sim r^{6.09}. \quad (5.4)$$

Da weiterhin auch die Dämpfung gegenüber wolframbeschichteter Spitzen (bei gleichen Spitzenabmessungen) geringer ist, ist auch die absolute Transmissionseffizienz größer.

5.2.2 Koaxial-Spitze

Aus der theoretischen Elektrotechnik ist bekannt, daß sich in Strukturen die aus n Leitern bestehen, $n - 1$, linear unabhängige, transversale elektromagnetische (TEM) Moden ausbreiten können. Diese Moden besitzen keine Feldkomponenten in Ausbreitungsrichtung und sie haben keine *Cut-Off* Frequenz, so daß die eingespeiste Energie (idealerweise) ohne Verluste transportiert wird. Aus der Anwendung sind vor allem Koaxialleiter, bestehend auf 2 konzentrischen, zylindrischen Leitern, bekannt. Die Verwendung solcher Strukturen in der Nahfeldoptik wurde von mehreren Autoren vorgeschlagen [98, 97]. Bei der Entwicklung entsprechender Spitzen ergeben sich, neben technologischen Fertigungsproblemen, folgende Fragestellungen:

- Wie breiten sich Koaxialmoden in einer realen koaxialen Struktur bei optischen Frequenzen aus?
- Wie lassen sich optische Koaxialmoden anregen?

In der Literatur finden sich eine Reihe von Arbeiten, die sich mit dem Ausbreitungsverhalten elektromagnetischer Wellen in koaxialen Strukturen [103, 104] und mit der Herstellung solcher Geometrien [67] beschäftigen. Diese sollen im folgenden kritisch diskutiert werden.

Vorbetrachtungen und bekannte Arbeiten aus der Literatur

Überlegungen zur Ausbreitung koaxialer Moden

Für elektromagnetische Wellen im Hochfrequenz- und Mikrowellenbereich lassen sich Metalle in erster Näherung als perfekte Leiter beschreiben. Das elektrische Feld klingt in einem Metall innerhalb der Eindringtiefe δ ab, die i.a. klein gegenüber der typischen Strukturgrößen ist. Für ein Metall mit der Leitfähigkeit σ ist die Dämpfungskonstante (in *cgs*) nach Jackson [100] gegeben durch:

$$\gamma = \frac{c}{4\pi} \frac{1}{2\sigma\delta} \frac{\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right)}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)}, \quad (5.5)$$

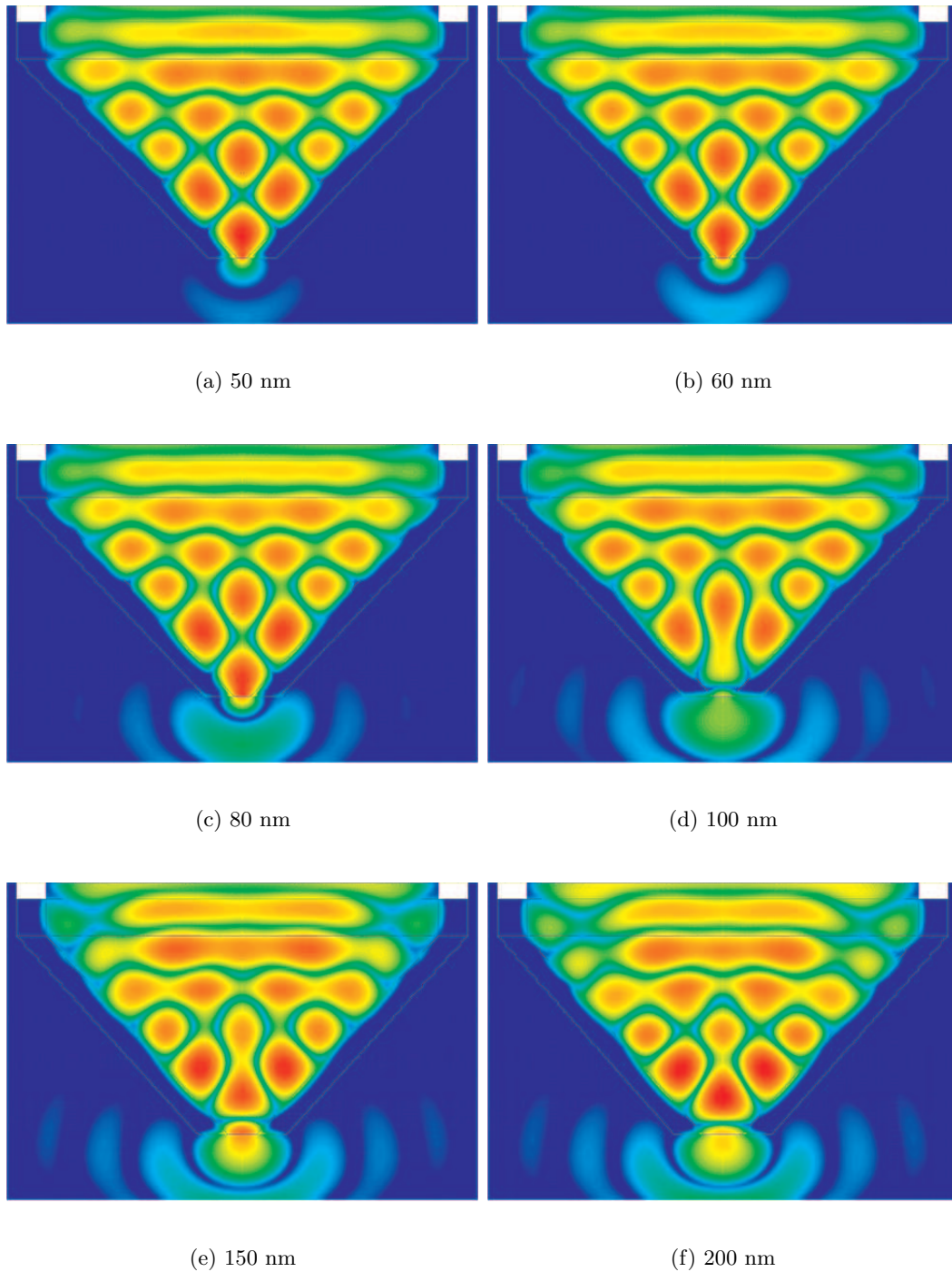


Abb. 5.10: Momentaufnahme der elektrischen Energiedichte für Spitzen verschiedener Aperturabmessungen bei gleicher Phasenlage des einfallenden Feldes. Logarithmische Farbskala über 4 Dekaden, Beschichtungsmaterial: Aluminium.

Material:	Gleichstrom Leitfähigkeit in $\frac{1}{\Omega \cdot m}$	optische Leitfähigkeit in $\frac{1}{\Omega \cdot m}$	Skintiefe δ in nm
Silber	$6.25 \cdot 10^7$	$2.6 \cdot 10^4$	26
Gold	$4.54 \cdot 10^7$	$6.32 \cdot 10^4$	33
Wolfram	$1.82 \cdot 10^7$	$5.9 \cdot 10^5$	32
Platin	$9.34 \cdot 10^6$	$4.77 \cdot 10^5$	23
Aluminium	$3.7 \cdot 10^7$	$3.70 \cdot 10^5$	13

Tab. 5.1: Optische Eigenschaften von Metallen bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ ($\omega = 5.9 \cdot 10^{16} \frac{1}{s}$)

wobei a und b den Radius des Innen- und Außenleiters bezeichnen². Im optischen Frequenzgebiet und bei Strukturgrößen im Nanometermaßstab gilt die Bedingung $\delta \ll a, b$ nicht mehr. Die *optische* Leitfähigkeit verschlechtert sich, wie in Tabelle 5.1 zu sehen, um 2–3 Größenordnungen und die Skintiefe erreicht mit einigen 10 nm typische Strukturgrößen.

In einer Arbeit von Zuev und Kuznetsova [104] wurde die Existenz des prinzipiellen Eigenmodes bei optischen Frequenzen für Strukturgrößen im Nanometermaßstab theoretisch nachgewiesen und das Ausbreitungsverhalten dieser Welle diskutiert. Hierbei wurde ausschließlich der, bei optischen Frequenzen zumeist negative, Realteil der dielektrischen Funktion betrachtet. Weiterhin wurde die Dielektrizitätskonstante für den Bereich zwischen Innen- und Außenleiter mit 1 angenommen. Die Wellenzahl läßt sich demnach aus der Beziehung:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{1}{\epsilon \ln(\frac{a}{b})} \left[\frac{1}{a^2} \frac{sa I_0(sa)}{I_1(sa)} + \frac{1}{b^2} \frac{sb K_0(sb)}{K_1(sb)} \right] \quad (5.6)$$

mit:

$$s \approx \frac{\omega}{c} \sqrt{(|\epsilon| + 1)} \quad (5.7)$$

gewinnen. I_i und K_i sind die modifizierten BESSELSCHEN Funktionen erster und zweiter Art i -ter Ordnung. Aus dieser Beziehung lassen sich die auftretenden Verluste durch Verwendung der komplexen dielektrischen Funktion bestimmen. Entsprechend läßt sich über den Imaginärteil von k die Ausbreitungslänge l_p bestimmen, nach der das \vec{E} -Feld auf $1/e$ abgefallen ist. Es ergibt sich z.B. für Silber bei einer Wellenlänge von 510 nm , einen Innenradius von 20 nm und einen Außenradius von 40 nm ein l_p von $1,5\lambda$. Eine Auswertung dieser Abschätzung zeigt, daß die Ausbreitungslänge eine starke Abhängigkeit von Wellenlänge und Leitermaterial besitzt. Abbildung 5.11 zeigt den Verlauf vom l_p in

²Die Permittivität für den Bereich zwischen Innen- und Außenleiter wird mit 1 angenommen.

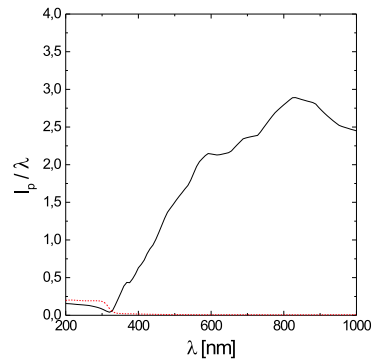
Abhängigkeit von der Wellenlänge bei verschiedenen Materialien. Zum Vergleich wurde l_p ebenfalls aus Gleichung 5.5 bestimmt und abgebildet. Die Ergebnisse stimmen für Wolfram um Platin erstaunlich gut überein. Bei gleichen Geometrieabmessungen reduziert sich l_p bspw. bei Platin für das komplette sichtbare Spektrum auf unter 0.2λ . Die Verluste liegen somit in einer Größenordnung wie sie auch bei den gezogenen SNOM-Spitzen anzutreffen sind.

Die Abschätzungen lassen sich mit *FIT*-Berechnungen numerisch bestätigen. Abbildung 5.12 zeigt die relative elektrische Energiedichte (logarithmische Farbskala) in einem Koaxialleiter. Die geometrischen Abmessungen entsprechen denen in [104]. Die Anregung erfolgt linksseitig bereits durch eine Koaxialmode. Der Außenleiter und das erste Teilstück des Innenleiters wurden als ideal leitende Metalle angenommen. Bei $\lambda/2$ erfolgt der Übergang zu einem verlustbehafteten Innenleiter. Bei der in Abbildung 5.12(a) gezeigten Struktur wurde als Materialkonstante für den Innenleiter eine Leitfähigkeit angenommen, die zwischen der Gleichstromleitfähigkeit und der Leitfähigkeit bei optischen Frequenzen von Wolfram liegt. Wie zu erwarten, wird die Welle exponentiell gedämpft. Abbildung 5.12(b) zeigt die berechnete Energiedichte unter Verwendung der realen Materialkonstante von Wolfram bei $\lambda = 532 \text{ nm}$. Die einfallende Welle wird innerhalb einer Wellenlänge um mehrere Größenordnungen gedämpft. Dieses Ergebnis stimmt mit den Berechnungen aus Abbildung 5.11(c) überein. Abbildung 5.12(c) zeigt schließlich das Ausbreitungsverhalten innerhalb einer Koaxialstruktur mit Innenleiter aus Silber. Die Dämpfung fällt wesentlich geringer aus. Die Realisierbarkeit koaxialer SNOM-Spitzen hängt somit wesentlich vom gewählten Leitermaterial, insbesondere des Innenleiters ab. Die Auswahl muß je nach Wellenlänge der einfallenden Strahlung getroffen werden. Für das sichtbare Frequenzspektrum erscheinen insbesondere Silber, Gold und Aluminium geeignet. Als ungeeignet ist z.B. Wolfram einzustufen.

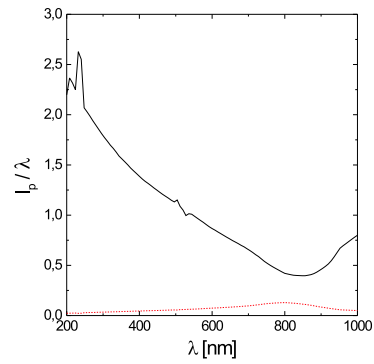
Überlegungen zur Anregung koaxialer Moden

In der bisherigen Diskussion wurde ausschließlich das Ausbreitungsverhalten elektromagnetischer Wellen in koaxialen Strukturen betrachtet. Die Problemstellung der Anregung dieser Moden wurde nicht behandelt. Zur Aus- und Einkopplung elektromagnetischer Wellen in Koaxialstrukturen, genauer, zur Transformation von ebenen Wellen bzw. Hohlleitermoden in Koaxialmoden und umgekehrt, werden in der Mikrowellentechnik spezielle Kopplungsgeometrien verwendet. Die Notwendigkeit solcher Strukturen wird offensichtlich, wenn man die Feldverteilung einer ebenen Welle bzw. der Eigenmoden der verschiedenen Wellenleiter betrachtet.

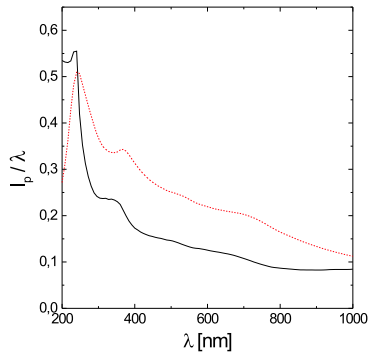
Bei einer ebenen Welle stehen \vec{E} -Feld-Vektor und \vec{H} -Feld-Vektor senkrecht zueinander und zur Ausbreitungsrichtung. Diese Welle besitzt keine Feldkomponente in Ausbreitungsrichtung.



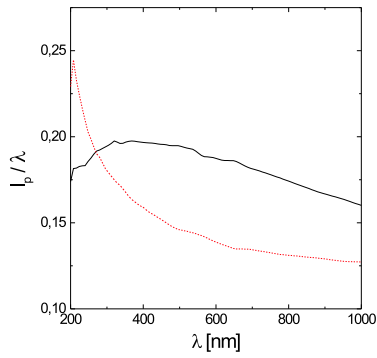
(a) Silber



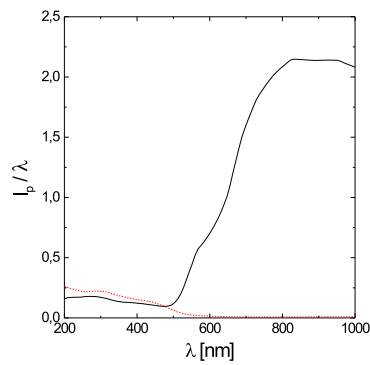
(b) Aluminium



(c) Wolfram

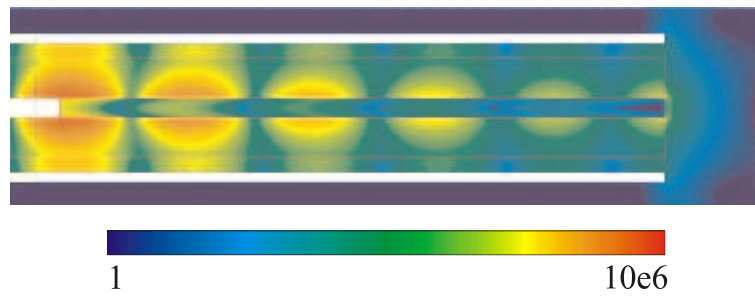


(d) Platin

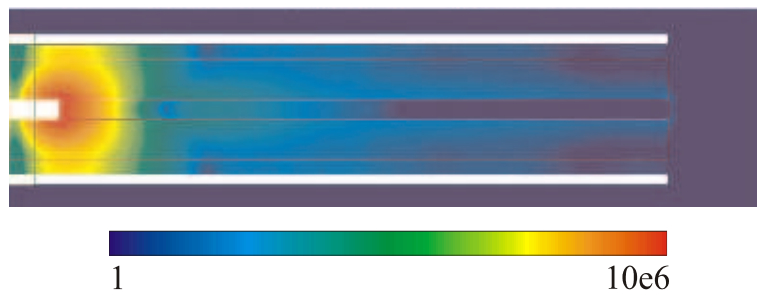


(e) Gold

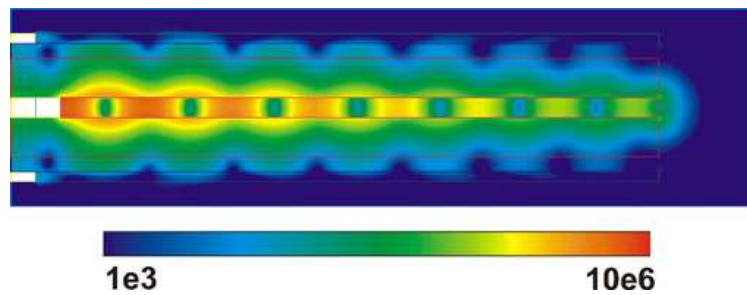
Abb. 5.11: Ausbreitungslänge für verschiedene Materialien in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Ausbreitungslänge wurde sowohl nach Gleichung 5.6 (durchgezogene Linie) als auch klassisch nach Gleichung 5.5 (gepunktete Linie) bestimmt. ($a = 20 \text{ nm}$, $b = 40 \text{ nm}$)



(a) Innenleiter mit einer Leitfähigkeit von $6 \cdot 10^6 \frac{S}{m}$



(b) Innenleiter aus Wolfram



(c) Innenleiter aus Silber

Abb. 5.12: Ausbreitung von Koaxialmoden

tung und wird daraus folgend als TEM-Welle bezeichnet (*transverse electro-magnetic wave*). Bei den Eigenmoden zylindrischer Hohlleiter mit perfekt leitender Metallbeschichtung verschwindet, wie bereits erwähnt, nur eine der Feldkomponenten in Ausbreitungsrichtung. Entsprechend erfolgt die Bezeichnung mit TE -(transverse electric) oder TM -(transverse magnetic) Mode. Abbildung 5.13 zeigt die Feldverteilung für verschiedenen Hohlleitermoden. Eine detaillierte Erklärung der Indizierung kann bspw. in [101] gefunden werden.

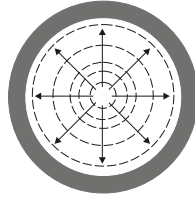
Die Eigenmoden dielektrischer Wellenleiter weisen i.a. sowohl eine elektrische als auch eine magnetische Feldkomponente in Ausbreitungsrichtung auf und werden als Hybridmoden (Notierung: HE_{nm}) bezeichnet. In der Praxis werden jedoch zumeist sogenannte *schwach geführte* dielektrische Wellenleiter (*weakly guided fibers*) verwendet. Die longitudinalen Feldkomponenten der Eigenmoden sind vernachlässigbar klein gegenüber der transversalen Komponenten. Diese Moden werden auch als LP -Moden (*linear-polarized*) bezeichnet. Mit den oben erwähnten Hohlleiter- und Fasermode soll die fundamentale Mode einer koaxialen Struktur angeregt werden, die eine \vec{E} -Feld Komponente in radiale und transversale, jedoch keine in tangential Richtung ($E_\varphi = 0$) besitzt. Die Ankopplung kann sowohl über die magnetische als auch über die elektrische Komponente der anregenden Mode erfolgen. Abbildung 5.14 zeigt eine Auswahl möglicher Kopplungsgeometrien.

Die in Abbildung 5.14(c) gezeigte Struktur dient beispielsweise zur Transformation der TE_{11} Hohlleitermode in die Koaxialmode und umgekehrt. Der Innenleiter des Koaxialleiters reicht in den Hohlleiter hinein und wirkt quasi als *Stabantenne*. Die Kopplung erfolgt über die eingezeichnete Komponente des elektrischen Feldes. Der gebogene Innenleiter in Abbildung 5.14(b) dient, ähnlich einer Rahmenantenne, zur Ankopplung an die magnetische Feldkomponente der gleichen Hohlleitermode (magnetische Ankopplung). Bei optimaler Ankopplung läßt sich mit den vorgestellten Kopplungsstrukturen eine Umwandlungseffektivität von nahezu 1 erzielen.

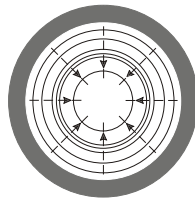
Wie bereits erwähnt, wurden in der Literatur mehrfach koaxiale SNOM-Spitzen vorgeschlagen bzw bereits gefertigt [67, 68]. Abbildung 5.15 zeigt die dabei vorgeschlagenen Geometrien.

Der Innenleiter liegt parallel zur Ausbreitungsrichtung der einfallenden Mode. Die Kopplung der Moden ist nur über die elektrische Feldkomponente möglich. Je nach Länge des Innenleiters müßte eine einfallende Fasermode direkt in eine Koaxialmode umgewandelt werden, oder zunächst in eine Hohlleitermode und anschließend in eine Koaxialmode. Wie bereits diskutiert sind Fasermode i.a. LP Moden, die nur eine kleine \vec{E} -Feldkomponente in longitudinale Richtung besitzen. Die vorgeschlagene Struktur in 5.15(c) sind daher für eine direkte Kopplung ungeeignet.

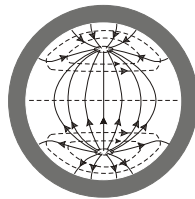
Der *Umweg* über eine Hohlleitermode verspricht ebenfalls keinen Erfolg. Die prinzipielle Mode einer Monomodefaser regt in einem Hohlleiter die TE_{11} -Mode (Abbildung 5.13(d)) an. Diese besitzt ebenfalls keine elektrische Feldkomponente in Ausbreitungsrichtung. Die oben



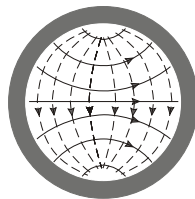
(a) TM_{01}



(b) TE_{01}

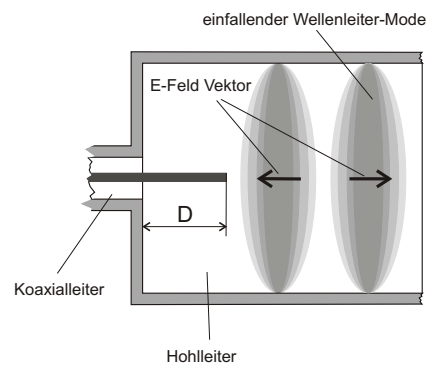


(c) TM_{11}

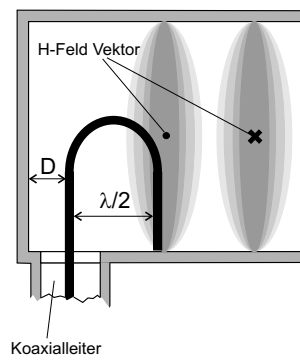


(d) TE_{11}

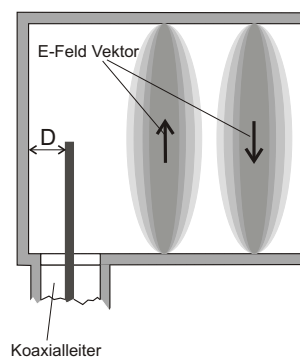
Abb. 5.13: Feldverteilung verschiedener Hohlleitermoden. Dargestellt sind die Feldlinien des elektrischen (durchgezogen) und magnetischen (gestrichelten) Feldes in transversaler Richtung



(a) Kopplung für TM_{01} (elektrische Kopplung)



(b) Kopplung für TE_{11} (magnetische Kopplung)



(c) Kopplung für TE_{11} (elektrische Kopplung)

Abb. 5.14: Kopplungsgeometrien für verschiedene Hohlleiter -Moden

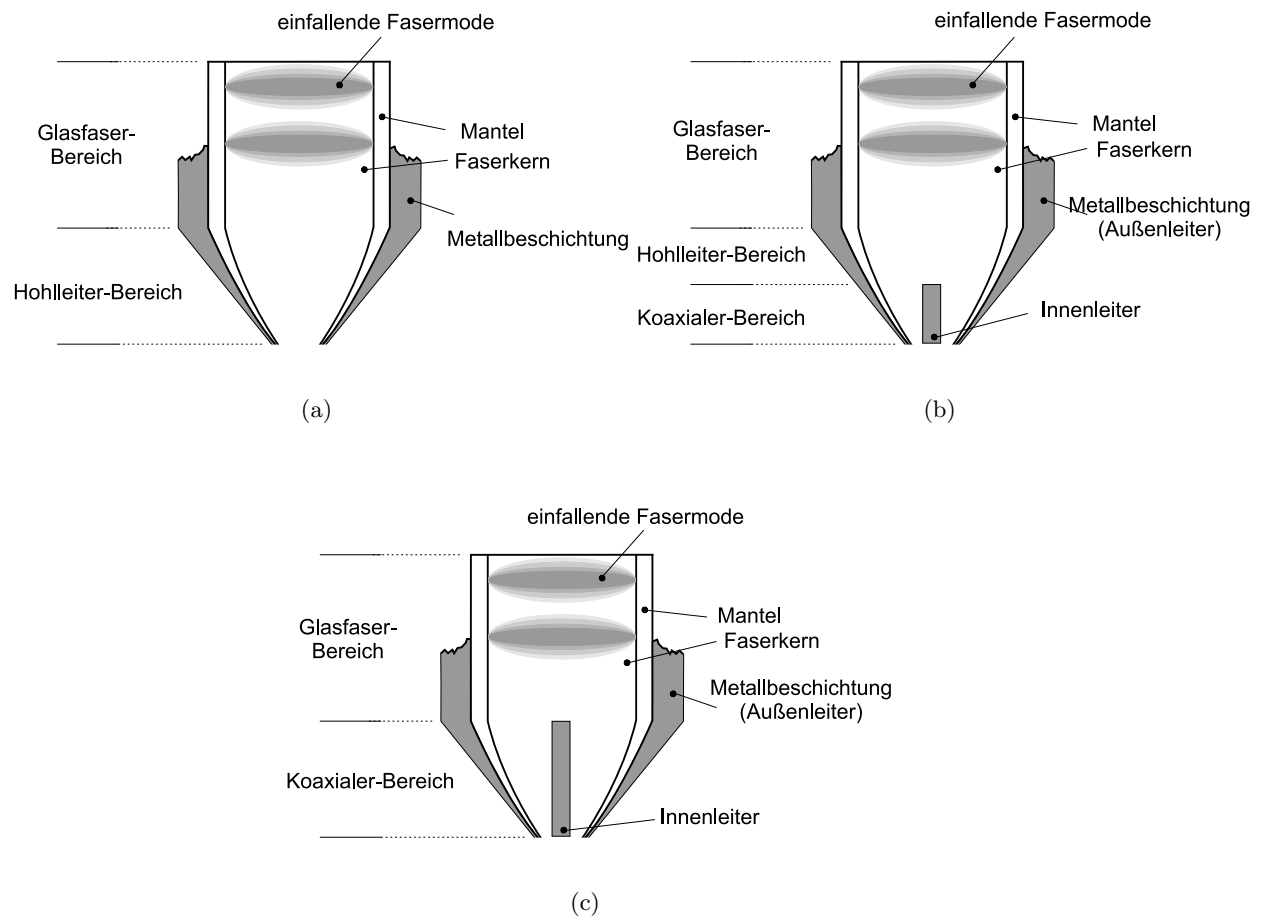


Abb. 5.15: Vorgeschlagene Geometrie für koaxiale SNOM-Spitzen.

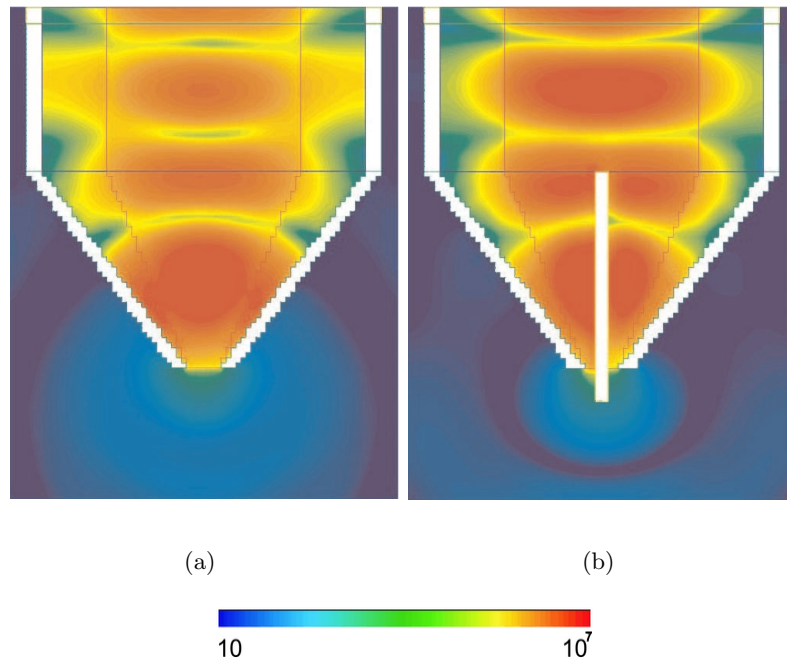


Abb. 5.16: FIT Simulation zur Anregung von Koaxialmoden

gemachten Überlegungen wurde mit einer *FIT*-Simulation bestätigt. Abbildung 5.16(a) zeigt die elektrische Energiedichte in einer PEC-beschichteten SNOM-Spitze wie sie bereits in Abschnitt 5.2.1 vorgestellt wurde. In dieser Geometrie wurde ein, ebenfalls perfekt leitender, Innenleiter eingebracht (Abbildung 5.16(b)). Die Anregung beider Strukturen erfolgte durch die fundamentale Hohlleitermode. Die Feldverteilung im vorderen Spitzenbereich unterscheidet sich in beiden Simulationen nur minimal. Es kann keine höhere Energiedichte im vorderen Bereich der Koaxial-Spitze beobachtet werden. Wie zu erwarten, werden keine Koaxialmoden angeregt.

Aus den bisher gewonnenen Erkenntnissen lassen sich folgende Schlußfolgerungen bezüglich des Designs von koaxialen SNOM- Spitzen ziehen:

- Bei optischen Frequenzen sind die auftretenden Verluste nicht zu vernachlässigen. Daher ist, je nach Wellenlänge, eine sorgfältige Auswahl des zu verwendenden Leitermaterials erforderlich. Weiterhin sollte der koaxiale Bereich der Spitze so kurz wie möglich sein, um die Verluste zu begrenzen.
- Zur Anregung koaxialer Moden in SNOM-Spitzen sind geeignete Kopplungsgeometrien notwendig. Aus technologischen Gesichtspunkten ist die elektrische Ankopplung vorzuziehen (Stabantenne). Aufgrund der Feldverteilung muß die Anregung *abknickend* erfolgen, d.h. der Innenleiter der Koaxialspitze muß senkrecht in den anregenden Wellenleiter hineinreichen wie in Abbildung 5.14(c) dargestellt. Dies widerspricht Punkt 1, da die Länge einer solchen Stabantenne in der Größenordnung einiger Wellenlängen liegt.
- Soll am Ende der Koaxialspitze eine direkte Rücktransformation in eine, im freien Raum propagierende, Welle erfolgen, sind ebenfalls Kopplungsgeometrien zu verwenden. Diese würden die Ortsauflösung negativ beeinflussen.

Wie bereits erwähnt, kann in der Praxis jedoch möglicherweise auf eine direkte Rücktransformation verzichtet werden. Je nach der zu untersuchenden Probe ist man nicht zwangsläufig auf propagierende Wellen angewiesen. Von Interesse ist vielmehr die lokale Feldstärke, unabhängig davon, ob sie zu einer propagierenden Welle gehört oder nicht.

Es scheint somit fraglich, ob sich, bei Berücksichtigung dieser Regeln, koaxiale SNOM-Spitzen realisieren lassen, die Vorteile gegenüber herkömmlich gezogener SNOM-Spitzen haben. Eine abschließende Antwort hierzu soll mittels FIT-Simulation einer Struktur gefunden werden, die die oben aufgestellten Designregeln berücksichtigt.

FIT-Simulation einer koaxialen SNOM-Spitze

Abbildung 5.17 zeigt eine räumliche Ansicht der zur Berechnung vorgesehenen Struktur bestehend aus einem runden Hohlleiter ($\varnothing 2 \mu m$) und einem seitlich weiterführenden Koaxialleiter (\varnothing Außenleiter: $80 nm$, \varnothing Innenleiter: $40 nm$). Der Hohlleiter wird durch eine Metallschicht abgeschlossen. Der Innenleiter der Koaxialstruktur ragt in den Hohlleiter hinein und ist somit zur elektrischen Ankopplung vorgesehen. Die Anregung erfolgt an der rechten Grenzfläche durch die HE_{11} -Mode des Hohlleiters. Das \vec{E} -Feld der Mode ist in Richtung des Innenleiters der Koaxialstruktur polarisiert, um eine optimale Ankopplung zu ermöglichen. Auf eine Auskoppelstruktur zur Rücktransformation der Koaxialmode in eine propagierende Welle wurde zunächst verzichtet. Innerhalb des Hohlleiters bildet sich,

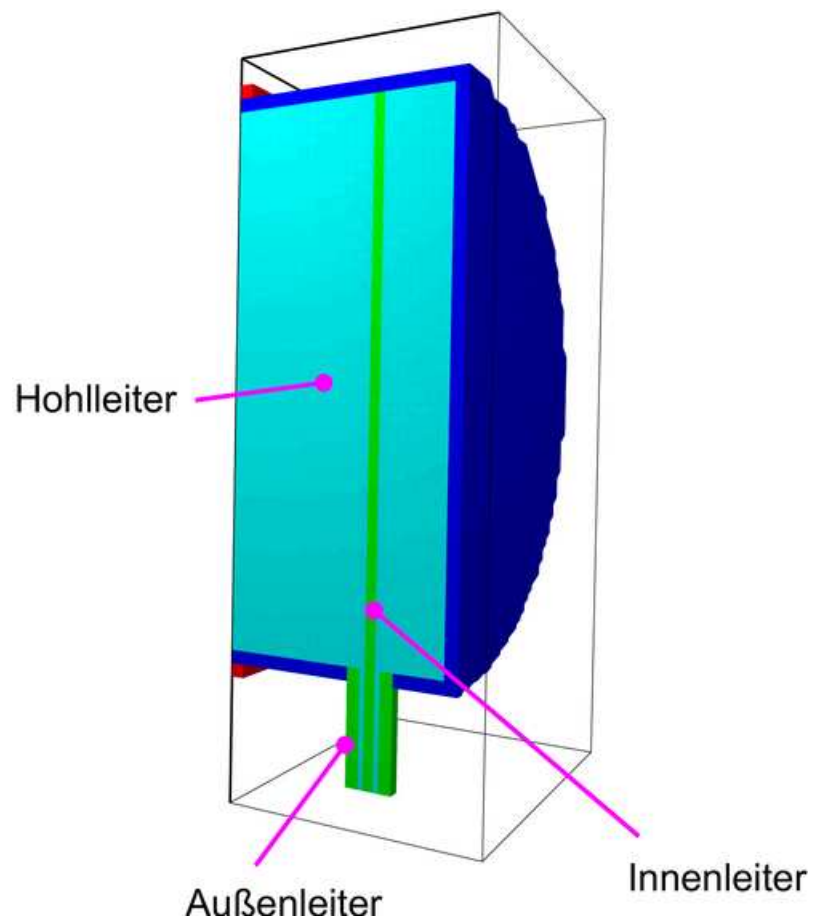


Abb. 5.17: 3D-Ansicht der berechneten Struktur

aufgrund von Rückreflexion an der Endfläche, eine stehende Welle aus. Der Abstand zwischen Innenleiter und Endfläche des Hohlleiters wurde für die verwendete Wellenlänge von 532 nm optimiert und beträgt $3\lambda/4\sqrt{\epsilon}$ [101]. Der Innenleiter liegt somit auf einem Amplitudenbauch der stehenden Welle³. Um die prinzipielle Wirkungsweise dieser Geometrie zu demonstrieren, wurden in einer ersten Simulation alle Metalle als perfekt leitend vorgegeben. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abbildung 5.18(a) gezeigt.

Abgebildet ist eine Momentaufnahme der elektrischen Energiedichte (logarithmische Farbskala). Zur besseren Ansicht wurde der Bereich um den Koaxialleiter vergrößert dargestellt. Innerhalb der Koaxialstruktur wird, wie erwartet, eine Koaxialmode angeregt. Aufgrund der Rückreflektion am Leitungsende bildet sich im Koaxialleiter eine stehende Welle aus. Die elektrische Energiedichte entspricht in ihrem Maximum der der einfallenden Hohlleitermode und ist somit um 2 Größenordnungen größer als die Energiedichte in herkömmlichen Sondenspitzen mit vergleichbarer Apertur.

Die Situation ändert sich drastisch bei Verwendung der realen Materialkonstanten von Wolfram (Abbildung 5.18(b)). Auch hier wird innerhalb des Koaxialleiters eine Mode angeregt, die jedoch innerhalb einer Wellenlänge um mehrere Größenordnungen gedämpft wird. Wolfram ist somit als Leitermaterial bei optischen Frequenzen, wie bereits vermutet, ungeeignet. Erfolgsversprechender wäre hingegen der Einsatz von Silber, wie aus Abbildung 5.18(c) hervorgeht. Die Kopplung zwischen Koaxial- und Hohlleitermode ist deutlich schlechter als bei einem PEC-Innenleiter. Die hingegen im Koaxialleiter selber auftretenden Verluste sind geringer als bei Wolfram und liegen für die gesamte Leiterlänge unter einer Größenordnung. Insgesamt ist die elektrische Energiedichte am Ende der Struktur um 10^{-1} bis 10^{-2} kleiner als die der einfallenden Hohlleitermode. Ein Vergleich zwischen Apertursonden und Koaxialsonden zeigt, das Koaxialsonden über eine bessere Feldeindämmung verfügen und somit, bei gleicher Abmessung der Austrittsöffnung, über eine bessere Ortsauflösung. Gegenüber herkömmlichen gezogener SNOM-Spitzen gleicher Ortsauflösung ist die Energiedichte am Ort der Proben eine Größenordnung höher. Berücksichtigt man das unterschiedliche Transmissionsverhalten von Koaxial- und Aperturspitzen, ist davon auszugehen, daß im Bezug auf die Transmissionseffizienz Koaxialspitzen schlechter sind als vergleichbare Aperturspitzen.

Um abschließend die Wirkungsweise einer Auskopplungsgeometrie zu demonstrieren, wurde die Struktur in Abbildung 5.17 variiert. Der Außenleiter des Koaxialbereichs wurde verkürzt, so daß der Innenleiter herausragt und so ebenfalls als Stabantenne wirkt. Die

³Die Wellenlänge λ_z einer Hohlleitermode ist abhängig von der Wellenzahl k_z und somit eine Funktion der Geometrie. Im allgemeinen ist diese Wellenlänge größer als $\frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon}}$. Die Phasengeschwindigkeit der Mode ist somit größer als c . Für große Innendurchmesser $d \gg \lambda_0$ konvergiert die Wellenlänge jedoch gegen $\frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon}}$. Die Wellenlänge für die Grundmode des Hohlleiters in Abbildung 5.17 beträgt 378.5 nm . Zum Vergleich: $\frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon}} = 376.2\text{ nm}$. Im Gegensatz hierzu ist λ_z für Koaxialleiter stets kleiner als $\frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon}}$ und die Phasengeschwindigkeit damit kleiner c

Länge der Antenne beträgt $\lambda/4$. Abbildung 5.18(d) zeigt das Ergebnis der Simulation. Im Gegensatz zu Abbildung 5.18(a) erfolgt eine Abstrahlung in den freien Raum. Die Feldverteilung am Ende des Innenleiters verbreitert sich erheblich, was eine verschlechterte Ortsauflösung bedeutet. Wie bereits erwähnt, ist eine Transformation der einfallenden Koaxialmode jedoch nicht zwangsläufig notwendig.

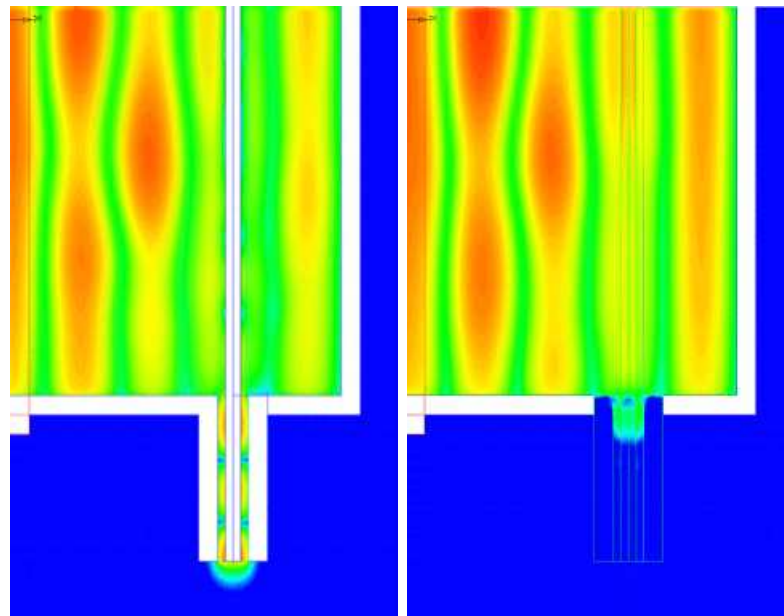
5.2.3 Schlußfolgerung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, daß bei Beachtung bestimmter Designregeln eine erfolgsversprechende Entwicklung koaxialer SNOM-Spitzen für den optischen Frequenzbereich, zumindest theoretisch, möglich ist. Diese Designregeln sind im Einzelnen:

- Geeignete Auswahl des Leitermaterials insbesondere für den Innenleiter der Koaxialstruktur. Je nach Wellenlänge ist Silber oder Gold vorzuziehen.
- Beim Übergang vom Hohlleiter zur Koaxialstruktur sind geeignete Kopplungsgeometrien zu verwenden.

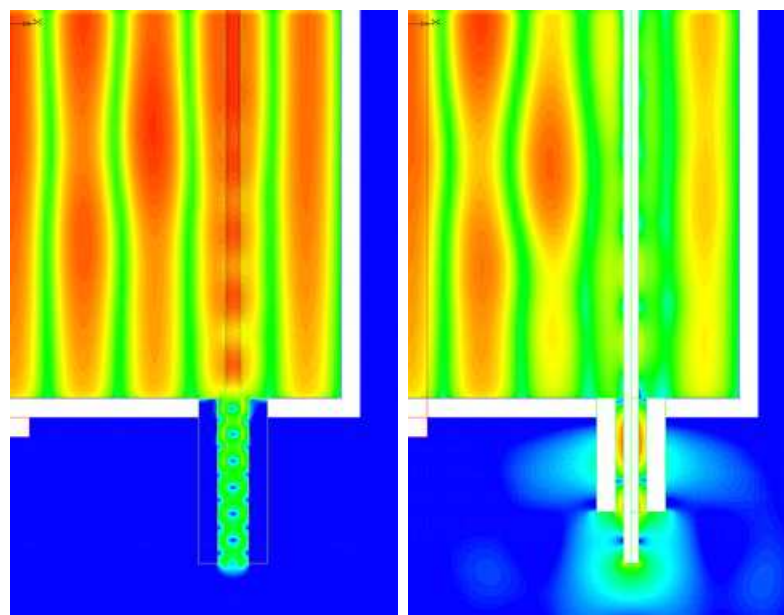
Die bisher in der Literatur vorgeschlagenen koaxialen SNOM-Spitzen erfüllen die oben gestellten Bedingungen nicht und sind somit wenig erfolgsversprechend für den Einsatz. Die technische Realisierbarkeit von koaxialen SNOM-Spitzen soll an dieser Stelle nicht weiter betrachtet werden, dürfte jedoch erhebliche Probleme mit sich bringen. Bei der erfolgreichen Entwicklung koaxialer SNOM-Spitzen ist gegenüber herkömmlicher Sondenspitzen, eine um 1 – 2 Größenordnung gesteigerten Energiedichte am Ort der Probe zu erwarten.

Ein weiterer Lösungsansatz, der an dieser Stelle nicht näher behandelt wurde, beruht auf dem Einsatz von HERMITE-GAUSS- Moden höherer Ordnung [105] zur Anregung der koaxialen Struktur. Diese Moden verfügen über eine große Komponente des elektrischen Feldes in longitudinaler Richtung. Ausbreitungsrichtung von HERMITE-GAUSS-Mode und Koaxial-Mode wären somit identisch und die in Fig. 5.15 vorgestellten Spitzen ließen sich direkt verwenden.



(a) Alle Metalle perfekt leitend

(b) Koaxialleiter aus Wolfram



(c) Innenleiter aus Silber, Außenleiter aus Wolfram

(d) Metalle perfekt leitend, Geometrie mit Auskoppelstruktur



Abb. 5.18: FIT Simulation zur Anregung von Koaxialmoden. Alle Abbildungen bei gleicher Phasenlage des einfallenden Feldes

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde untersucht, welche Strukturierungsmechanismen bei der Nanostrukturierung mit laserbestrahlten Rastersondenspitzen auftreten. In theoretischen Überlegungen wurde die Feldverstärkung an einer laserbestrahlten Sondenspitze und die daraus resultierende thermische Erwärmung in einem Spitzen-/Proben-System bestimmt. Hierzu wurden verschiedene analytische und numerische Methoden verwendet. Die durchgeführten Berechnungen sagen eine erhebliche Feldüberhöhung im Nahfeld von laserbestrahlten Rastersondenspitzen voraus. Desweiteren wurde gezeigt, daß sowohl Materialeigenschaften, als auch Spitzengeometrie einen erheblichen Einfluß auf die Höhe der Feldverstärkung und die Position des Resonanzmaximums bezüglich der Wellenlänge haben. Die deutlichste Feldüberhöhung ist für Sondenspitzen aus Edelmetallen bei *IR*-Bestrahlung zu erwarten. Weiterhin ist der Spitzen-/Probeabstand eine Einflußgröße für die Feldverstärkung. Nach dem *BEM*-Modell steigt die Feldverstärkung linear mit dem reziproken Abstand. Für die in den FOLANT-Experimenten verwendete Anordnung (beschichtete und unbeschichtete Wolframspitzen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$, Goldsubstrat) wurde eine Feldverstärkung von ein bis zwei Größenordnungen berechnet.

Die aus der Laserbestrahlung resultierende Erwärmung der Spitze wurde ebenfalls numerisch berechnet und beträgt, je nach Material und Spitzenform, einige 10–100 Kelvin. Die thermische Ausdehnung der Spitze während des Laserpulses ($\tau = 5 \text{ ns}$) beträgt weniger als $0,3 \text{ nm}$.

Die experimentellen Untersuchungen konzentrierten sich auf die Stromantwort des Systems auf die Laserbestrahlung. Zur Detektion dieses Signals wurde ein neuer Vorverstärker entwickelt, der die Eigenschaften einer hohen Eingangsimpedanz, einer hohen Transimpedanz und einer hohen Bandbreite miteinander vereinigt. Mit diesem Verstärker konnten Stromkomponenten untersucht werden, die sich auf einer zeitlichen Skala von wenigen 10 ns abspielen. Es wurde beobachtet, daß Sondenspitzen bei Laserbestrahlung mit Intensitäten von einigen MW/cm^2 Elektronen emittieren. Die experimentellen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß es sich hierbei um Feldemission handelt. Für eine abschließende Klärung des Mechanismus wären jedoch weitere Experimente in kontrollierter Umgebung (Vakuum) nötig. Die Elektronenemission tritt erst nach Überschreiten einer kritischen Intensitätsschwelle auf, deren Höhe von der Spitzengeometrie und dem Beschichtungsmaterial abhängt. Die Emissionsschwelle ist i.a. für edelmetallbeschichtete Spitzen deutlich geringer als für massive Wolframspitzen. Weiterhin wurde beobachtet, daß die Elektronenemission spitzensensitiv ist und nur auftritt, wenn der Laserstrahl auf den Apexbereich der Sondenspitze fokussiert wird. Bei Bestrahlung des Spitzenschafts konnte keine Elektronenemission nachgewiesen werden. Desweiteren zeigte sich, daß die Intensitätsschwelle eine Funktion des Abstands

zwischen Spitze und Probe ist. Für kleine Abstände ($d < \lambda$) sinkt die Schwellintensität mit kleiner werdendem Abstand. Dies läßt sich mit der Abstandsabhängigkeit der Feldverstärkung erklären.

In der Tunnelstromantwort bei Nanostrukturierung lassen sich drei ausgeprägte Phasen unterscheiden. Die erste *schnelle* Phase zeigt keine nachweisbare Verspätung zum Laserpuls, besitzt eine Anstiegsgeschwindigkeit von $\sim 3\text{mA}/\mu\text{s}$ und dauert ca. 100 ns . Die maximal erreichte Amplitude beträgt ca. $100\text{ }\mu\text{A}$. Diese hohen Ströme lassen sich durch Feldemission von Elektronen und durch einen kurzfristigen OHMSCHEN Kontakt durch Verbiegen der Spitze erklären. Während der zweiten und dritten Phase des Stromimpulses kommt es, aufgrund der thermischen Ausdehnung der Spitze, zu einem OHMSCHEN Kontakt zwischen Spitze und Probe. Durch die hohen Ströme ($20\text{ }\mu\text{A}$) erfolgt eine weitere thermischen Belastung des Systems die bei beschichteten Proben zum Aufschmelzen eines beschränkten Volumens im Apexbereich der Spitze und zu einem Materialübertrag führen können.

Offensichtlich treten bei der Nanostrukturierung mit laserbestrahlten Rastersondenspitzen eine Vielzahl verschiedener physikalischer Effekte auf, die sich experimentell nicht sauber voneinander trennen lassen. Obwohl die Feldverstärkung eine gewisse Rolle bei der Nanostrukturierung zu spielen scheint, ist der eigentliche Strukturierungsprozeß jedoch wahrscheinlich durch den mechanischen Kontakt dominiert.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wurde die *Finite Integration Technique* zur Berechnung von nahfeldoptischen Feldern in SNOM-Spitzen, insbesondere in den sogenannten Koaxialspitzen, verwendet, die als Kandidaten für Spitzen mit hoher Ortsauflösung und hoher Transmissionseffizienz gelten. Untersucht wurde, wie sich koaxial Moden in koaxialen SNOM-Spitzen anregen lassen und wie sie sich ausbreiten. Ausgehend von bereits existierenden Entwürfen solcher Spitzen wurde diskutiert, welche Strukturen sich zur Anregung von koaxialen Moden eignen. Am besten geeignet scheinen demnach die Strukturen, die bereits aus der Nachrichten- und Mikrowellentechnik bekannt sind. Weiterhin wurde festgestellt, daß die bei optischen Frequenzen im Innenleiter auftretenden Verluste auch bei kurzen Transmissionsstrecken in der Größenordnung von wenigen Wellenlängen nicht zu vernachlässigen sind. Das Ausbreitungsverhalten hängt somit wesentlich von den optischen Eigenschaften des Materials ab. Für das sichtbare Spektrum konnte ermittelt werden, daß bei Wellenlängen unter 400 nm Aluminium die besten Eigenschaften besitzt. Bei Wellenlängen über diesem Wert zeigen Gold und Silber das bessere Verhalten. Abschließend wurde festgestellt, daß bei der Beachtung der aufgestellten Designregeln eine erfolgversprechende Entwicklung koaxialer SNOM-Spitzen für den optischen Frequenzbereich, zumindest theoretisch, möglich ist. Die zu erwartende Steigerung der Energiedichte am Ort der Probe, bei gleicher Ortsauflösung, beträgt jedoch maximal eine bis zwei Größenordnungen.

Thesen

1. An laserbestrahlten Rastersondenspitzen kommt es zu einer räumlich begrenzten Verstärkung des einfallenden Feldes.
2. Die Höhe der Feldverstärkung ist eine Funktion der Frequenz der einfallenden Strahlung, der Materialeigenschaften von Spitze und Substrat, der Spitzengeometrie, sowie des Abstands zwischen Spitze und Substrat. Die deutlichste Feldüberhöhung ist für Sondenspitzen aus Edelmetallen bei *IR*-Bestrahlung zu erwarten.
3. Bei dem für die Nanostrukturierung mit dem FOLANT Verfahren notwendige Laserintensität ist im Bereich der Sondenspitze während des Laserpuls mit einer Temperaturerhöhung von $30 - 40\text{ K}$ zu rechnen. Bei einer vollständigen Durchwärmung der vordersten $2\mu\text{m}$ der Spitze folgt daraus eine thermische Ausdehnung von $\approx 0.3\text{ nm}$.
4. Aufgrund von thermischer Verbiegung und Ausdehnung der Sondenspitze kommt es nach dem Laserpuls zu einem mechanischen Kontakt zwischen Spitze und Probe.
5. Obwohl die Feldverstärkung eine gewisse Rolle bei der Nanostrukturierung zu spielen scheint, ist der eigentliche Strukturierungsprozeß wahrscheinlich durch den mechanischen Kontakt dominiert.
6. Bei der Entwicklung von koaxialen Sondenspitzen für den optischen Frequenzbereich sind die im Innenleiter auftretenden Verluste nicht zu vernachlässigen. Daher ist, je nach Wellenlänge, eine sorgfältige Auswahl des zu verwendenden Leitermaterials erforderlich.
7. Zur Anregung koaxialer Moden in SNOM-Spitzen sind geeignete Kopplungsgeometrien notwendig. Aus technologischen Gesichtspunkten ist die elektrische Ankopplung vorzuziehen.
8. Bei koaxialen SNOM-Spitzen ist, gegenüber herkömmlicher Apertur Spitzen mit gleicher Ortsauflösung, mit einer Steigerung der Energiedichte am Ort der Probe um eine bis zwei Größenordnungen zu rechnen.

Anhang

A Ausbreitung elektromagnetischer Felder in zylindrischen Hohl- und Wellenleitern

Eine elektromagnetische Welle, die sich entlang der z -Achse einer aus n konzentrischen Bereichen bestehenden, zylindrischen Geometrie ausbreitet, läßt sich wie folgt beschreiben:

$$\vec{B}(x, y, z, t) = \vec{B}(x, y)e^{i(k_z z - \omega t)} \quad (\text{A.1})$$

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}(x, y)e^{i(k_z z - \omega t)}. \quad (\text{A.2})$$

Die Wellenzahl k_z ist ein zunächst unbekannter Parameter, der reell oder komplex sein kann. Bei reellem k_z breitet sich die Welle entlang der z -Achse aus. Ist k_z komplex, erfolgt eine exponentielle Dämpfung der Schwingungsamplitude. Bei dieser angenommenen z -Abhängigkeit der Felder reduzieren sich die Wellengleichungen für die n Bereiche auf die zweidimensionalen Gleichungen:

$$\left[\nabla_t^2 + \left(\epsilon_n \frac{\omega^2}{c^2} - k_z^2 \right) \right] \vec{B}(x, y) = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$\left[\nabla_t^2 + \left(\epsilon_n \frac{\omega^2}{c^2} - k_z^2 \right) \right] \vec{E}(x, y) = 0 \quad (\text{A.4})$$

wobei ∇_t^2 der transversale Anteil des LAPLACESCHEN Operators ist:

$$\nabla_t^2 = \nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (\text{A.5})$$

ϵ_n ist die Permittivität des n -ten Bereiches. Durch Definition der transversalen Wellenzahl κ_n mit:

$$\kappa_n^2 = \epsilon_n \frac{\omega^2}{c^2} - k_z^2 = n_n^2 k_0^2 - k_z^2 \quad (\text{A.6})$$

reduzieren sich die Beziehung A.3 und A.4 auf eine Eigenwertgleichung mit den Eigenwerten κ_n . Zusätzlich sind die Randbedingungen an den Bereichsgrenzen zu erfüllen. Die

Eigenwerte der verschiedenen Bereiche sind somit gekoppelt. Da die Randbedingungen zu jedem Zeitpunkt t und an jedem Punkt der Bereichsgrenzen zu erfüllen sind, ist k_z für alle Bereiche der Zylindergeometrie konstant. Die technisch bedeutendsten Zylinderstrukturen zur Führung von elektromagnetischer Strahlung sind metallische Hohlleiter und dielektrische Wellenleiter. Für die Lösung der Gleichungen A.3 und A.4 soll auf [43, 100, 101, 106] verwiesen werden. Für einen gegebenen Wellen- oder Hohlleiter und gegebener Wellenfrequenz ω existieren höchstens eine begrenzte Anzahl von reellen und eine unbegrenzte Anzahl von komplexen Lösungen für k_z . Die den k_z zugeordneten Feldverteilungen werden als Eigenmoden der Struktur bezeichnet.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig und H. Rohrer. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57, 1982.
- [2] H. J. Mamin, S. Chiang, H. Birk, P. H. Guethner, und D. Rugar. Gold deposition from a scanning tunneling microscope tip. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9(2), 1398, 1991.
- [3] H. Fuchs, R. Laschinski, und T. Schimmel. Atomic resolution of nanometer scale plastic surface deformations by scanning tunneling microscopy. *Europhys. Lett.*, 13(4), 307, 1990.
- [4] J. Wessels. Surface-enhanced optical microscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2(9), 1538, 1985.
- [5] A. A. Gorbunov und W. Pompe. Thin film nanoprocessing by Laser/STM Combination. *phys. stat. sol. A*, 145, 333, 1994.
- [6] J. Jersch und K. Dickmann. Nanostructure fabrication using laser field enhancement in the near field of a scanning tunneling microscope tip. *Appl. Phys. Lett.*, 68(5), 868, 1996.
- [7] A. Pack. Dissertation, TU-Chemnitz, 2001.
- [8] J. Boneberg, H.-J. Münzer, M. Tresp, M. Ochmann, und P. Leiderer. The mechanism of nanostructuring upon nanosecond laser irradiation of a STM tip. *Appl. Phys. A*, 67, 381, 1998.
- [9] R. Huber, M. Koch, und J. Feldmann. Laser-induced thermal expansion of a scanning tunneling microscope tip measured with an atomic force microscope cantilever. *Appl. Phys. Lett.*, 73(17), 2521, 1998.
- [10] M. Goetz, D. Drews, D.R.T. Zahn, und R. Wannemacher. Near-field raman spectroscopy of semiconductor heterostructures and CVD-diamond layers. *J. of Luminescence*, 76(7), 306, 1998.
- [11] S. Takahashi, M. Futamata, und I. Kojima. Spectroscopy with scanning near-field optical microscopy using photon tunnelling mode. *J. of Micros. -Oxford*, 194(2-3), 519, 1999.
- [12] S. Webster, D.A. Smith, D.N. Batchelder, und S. Karlin. Sub-micron spatial resolution Raman spectroscopy and its application to stress mapping in silicon. *Syn. Met.*, 102(1-3), 1425, 1999.

- [13] S. Webster, D.A. Smith, und D.N. Batchelder. Raman microscopy using a scanning near-field optical probe. *Vib. Spec.*, 18(1), 51, 1998.
- [14] V. Deckert, D. Zeisel, R. Zenobi, und T. Vo-Dinh. Near-field surface enhanced Raman imaging of dye-labeled DNA with 100-nm resolution. *Anal. Chem.*, 70(13), 2646, 1998.
- [15] S. Webster, D.N. Batchelder, und D.A. Smith. Submicron resolution measurement of stress in silicon by near-field Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 72(12), 1478, 1998.
- [16] C.L. Jahncke, M. A. Paesler, und H.D. Hallen. Raman imaging with near-field scanning optical microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 67(23), 2483, 1995.
- [17] C.L. Jahncke, H.D. Hallen, und M. A. Paesler. Nano-Raman Spectroscopy and Imaging with a Near-Field Scanning Optical Microscope. *J. of Raman Spect.*, 27, 579, 1996.
- [18] G. Binnig und H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Helv. Phys. Acta*, 55, 726, 1982.
- [19] Eric J. Snyder, A. Elliott, R. Eklund, und S. Williams. Effects of tip size and asymmetry on scanning tunneling microscope topographs. *Sur. Sci. Lett.*, page 239, 1990.
- [20] A. D. Müller, F. Müller, M. Hietschold, F. Demming, J. Jersch, und K. Dickmann. Characterization of electrochemically etched tungsten tips for scanning tunneling microscopy. *Rev. Sci. Inst.*, 70(10), 3970, 1999.
- [21] A. A. Gorbunov und J. Edelmann B. Wolf. The use of silver tips in scanning tunneling microscopy. *Rev. Sci. Inst.*, 64(8), 2393, 1993.
- [22] K. Dickmann, F. Demming, und J. Jersch. New etching procedure for silver scanning tunneling microscopy tips. *Rev. Sci. Inst.*, 67(3), 845, 1996.
- [23] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, und R. J. Colton. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol.*, 8(4), 3570, 1990.
- [24] Inga Holl Musselman und Phillip E. Russell. Platinum/iridium tips with controlled geometry for scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol.*, 8(4), 3558, 1990.
- [25] Mircea Fotino. Tip sharpening by normal and reverse electrochemical etching. *Rev. Sci. Inst.*, 64(1), 159, 1993.
- [26] Peter Fritz Schmidt. *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und der Mikrobereichsanalyse*, Band 444 des *Kontakt und Studium Messtechnik*. Expert Verlag, 1994.

- [27] E. J. van Loenen, D. Dijkkamp, A.J. Hoeven, J.M. Lenssinck, und J. Dieleman. Nanometer scale structuring of silicon by direct indentation. *J. Vac. Sci. Tech. A*, 8(1), 574, 1990.
- [28] T. Schimmel, L. Eng, H. Fuchs, und M. Lux-Steiner. Mechanical nanostructuring of WSe_2 with the STM: tip shape dependence and writing techniques. *Annales de Chemie*, 17(3-4), 205, 1992.
- [29] H. J. Mamin, P.H. Guethner, und D. Rugar. Atomic Emission from a gold scanning-tunneling-microscope tip. *Phys. Rev. Lett.*, 65(19), 2418, 1990.
- [30] K. Bessho und S. Hashimoto. Fabricating nanoscale structures on Au surfaces with scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 65(17), 2142, 1994.
- [31] A. Sato, S. Momose, und Y. Tsukamoto. Nanometer-scale recording, erasing, and reproducing using scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 13(6), 2832, 1995.
- [32] X. Hu und P. von Blanckenhagen. Nano-scale metal cluster deposition using STM. *Appl. Phys. A*, 68, 137, 1999.
- [33] H. J. Mamin und D. Rugar. Comments on: Quantum contact in gold nanostructures by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 72(7), 1128, 1994.
- [34] J.I. Pascual, J. Mendez, und J. Gomez-Herrero. Quantum Contact in Gold Nanostructures by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 71, 1852, 1993.
- [35] M. Fleischmann, P. J. Hendra, und A. J. McQuillan. *Chem. Phys. Lett.*, 26, 163, 1974.
- [36] D. J. Jeanmaire und R. P. Van Duyne. *J. Electroanal. Chem.*, 84, 1, 1997.
- [37] J. A. Creighton, C. G. Blatchford, und M. G. Albrecht. *J. Am. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 75(II), 790, 1979.
- [38] J. Jersch, F. Demming, L.J. Hildenhagen, und K. Dickmann. Field enhancement of optical radiation in the nearfield of scanning probe microscope tips. *Appl. Phys. A*, 66(1), 29, 1998.
- [39] K. Dickmann, J. Jersch, und F. Demming. Focusing of laser radiation in the near-field of a tip (FOLANT) for applications in nanostructuring. *Surface and interface analysis*, 25(7-8), 500, 1997.
- [40] J. Jersch, F. Demming, und K. Dickmann. Nanostructuring with laser radiation in the nearfield of a tip from a scanning force microscope. *Appl. Phys. A*, 64(1), 29, 1997.

- [41] I. Lyubinetzky, Z. Dohnalek, V.A. Ukraintsev, und J.T. Yates. Transient tunneling current in laser-assisted scanning tunneling microscopy. *J. Appl. Phys.*, 82(8), 4115, 1997.
- [42] Gustav Mie. Beitrage zur Optik trüber Medien, speziell Kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, 25(3), 377, 1908.
- [43] M. Born. *Optik*. Springer Verlag, 1932.
- [44] M. Kerker, D.S. Wang, und C. L. Giles. Electromagnetic scattering by magnetic spheres. *J. Opt. Soc. Am.*, 73, 765, 1983.
- [45] A. L. Aden und M. Kerker. Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres. *J. Appl. Phys.*, 22, 1242, 1951.
- [46] O. B. Toon und T. P. Ackerman. Algorithms for the calculation of scattering by stratified spheres. *Appl. Opt.*, 2, 3657, 1981.
- [47] T. Kaiser und G. Schweiger. Stable algorithm for the computation of Mie coefficients for scattered and transmitted fields of a coated sphere. *Comput. Phys.*, 7, 682, 1993.
- [48] T. Wriedt. A Review of Elastic Light Scattering Theories. *Part. Syst. Charact.*, 15, 67, 1998.
- [49] S. Asano und G. Yamamoto. Light scattering by a spheroidal particle. *Appl. Opt.*, 14, 29, 1975.
- [50] J. P. Barton. Internal and near-surface electromagnetic fields for a spheroidal particle with arbitrary illumination. *Appl. Opt.*, 34, 5542, 1995.
- [51] M. F. R. Cooray und I. R. Ciric. Scattering of electromagnetic waves by a coated dielectric spheroid. *J. Electromagnetic Waves Appl.*, 6, 1491, 1992.
- [52] V. G. Farafonov, N. V. Voshchinnikov, und V. V. Somsikov. Light scattering by a core-mantle spheroidal particle. *Appl. Opt.*, 35, 5412, 1996.
- [53] A. C. Ludwig. The generalized mulipole technique. *Comput. Phys. Commun.*, 68, 306, 1991.
- [54] Yu. A. Eremin und A. G. Sveshinikov. The discret source method for investigating three-dimensional electromagnetic scattering problems. *Electromagnetics*, 13, 1, 1993.
- [55] Y. Leviatan und Z. Baharav. Analysis of electromagnetic scattering problems using the Yasuura method. *IEEE Trans. Ant. Prop.*, 43, 1358, 1995.

- [56] Ch. Hafner und K. Bomholt. *The 3D Electrodynamic Wave Simulator*. John Wiley & Sons, 1993.
- [57] Ch. Hafner. *The Generalized Multipole Technique for Computational Electromagnetics*. Artech House Inc., 1990.
- [58] E. M. Purcell und C. R. Pennypacker. Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. *Astrophys. J.*, 186, 705, 1993.
- [59] O. Martin. *A Numerical Green's Function approach to investigate vectorial field-matter interaction*. Dissertation, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 1993.
- [60] Olivier J. F. Martin und Nicolas B. Piller. Electromagnetic scattering in polarizable backgrounds. *Phys. Rev. E*, 58(3), 3909, 1998.
- [61] O. J. F. Martin und C. Girad. Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex. *Appl. Phys. Lett.*, 70(6), 705, 1997.
- [62] F. Demming, J. Jersch, K. Dickmann, und P.I. Geshev. Calculation of the field enhancement on laser-illuminated scanning probe tips by the boundary element method. *Appl. Phys. B*, 66, 593, 1998.
- [63] K. S. Yee. Numerical solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equation in Isotropic Media. *IEEE Trans. Ant. Prop.*, 14, 302, 1966.
- [64] Thomas Weiland. Zur Berechnung der Wirbelströme in beliebig geformten, lamellierten dreidimensionalen Eisenkörpern, Teil 1: Die Methode. *Archiv für Elektrotechnik*, 60, 345, 1978.
- [65] Thomas Weiland. Zur Berechnung der Wirbelströme in beliebig geformten, lamellierten dreidimensionalen Eisenkörpern, Teil 2: Anwendung. *Archiv für Elektrotechnik*, 61, 103, 1979.
- [66] Thomas Weiland. A Discretisation Method for Solution of Maxwell's Equations for Six-Component Fields. *AEÜ*, 31, 116, 1977.
- [67] T. Leinhos, O. Rudow, M. Stopka, A. Vollkopf, und E. Oesterschulze. Coaxial probes for scanning near-field microscopy. *J. Microscopy*, 194, 349, 1999.
- [68] D. Drews, W. Ehrfeld, M. Lacher, K. Mayr, W. Noell, S. Schmitt, und M. Abraham. Nanostructured probes for scanning near-field optical microscopy. *Nanotechnology*, 10, 61, 1999.
- [69] R. Unbehauen. *Systemtheorie*. Oldenbourg Verlag, 1990.

-
- [70] S. Gutschling. *Zeitbereichsverfahren zur Simulation elektromagnetischer Felder in dispersiven Materialien*. Dissertation, TU Darmstadt, 1998.
- [71] P. Thoma. *Zur numerischen Lösung der Maxwell'schen Gleichung im Zeitbereich*. Dissertation, TU Darmstadt, 1997.
- [72] M. Dohlus. *Ein Beitrag zur numerischen Berechnung zeitharmonischer elektromagnetischer Felder im Zeitbereich*. Dissertation, TU Darmstadt, 1992.
- [73] Christian Gerthsen und Helmut Vogel. *Physik*. Springer-Verlag, 17 Auflage, 1993.
- [74] L. D. Landau und E. M. Lifschitz. *Elektrodynamik der Kontinua*, Band 8 des *Lehrbuch der theoretischen Physik*. Akademie Verlag Berlin, 1980.
- [75] P.I. Geshev, F. Demming, J. Jersch, und K. Dickmann. Calculation of the temperature field induced in a sample by laser illuminated STM-probe. *Thin Sol. Films*, 368, 156, 2000.
- [76] P.I. Geshev, F. Demming, J. Jersch, und K. Dickmann. Calculation of the temperature distribution on laser-illuminated scanning probe tips. *Appl. Phys. B*, 70, 91, 2000.
- [77] W.I. Smirnow. *Lehrgang der höheren Mathematik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 8 Auflage, 1967.
- [78] Jann Vrodoulis. Erzeugung und Simulation von Nanostrukturen auf Goldoberflächen mit dem FOLANT-Verfahren im Ultrahochvakuum. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2000.
- [79] R.M. Stöckle, Y.D. Suh, V. Deckert, und R. Zenobi. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Letters*, 318(xxx), 131, 2000.
- [80] B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, und G. Ertl. Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Towards Single Molecule Spectroscopy. *Electrochemistry*, 68(12), 942, 2000.
- [81] J. Jersch, F. Demming, I. Fedotov, und K. Dickmann. Time-resolved current response of a nanosecond laser pulse illuminated STM tip. *Appl. Phys. A*, 68(6), 637, 1999.
- [82] A. S. Kovalev und A. M. Popov. *J. Tech. Phys.*, 51, 73, 1981.
- [83] U. Gratzke und G. Simon. Mechanism of nanostructure formation with the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 52, 8535, 1995.
- [84] J.B. Xu, K. Lauger, R. Moller K. Dransfeld, und I.H. Wilson. Energy-exchange processes by tunneling electrons. *Appl. Phys. A*, 59, 155, 1994.

- [85] E.H. Synge. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *Phil. Mag*, 6, 356, 1928.
- [86] E.A. Ash und G. Nichols. Super resolution aperture scanning microscope. *Nature*, 237, 510, 1972.
- [87] G.A. Massey. Microscopy and pattern generation with scanned evanescent waves. *Appl. Opt.*, 23, 658, 1984.
- [88] D. W. Pohl, W. Denk, und M. Lanz. Optical stethoscopy: image recording with resolution $\lambda/20$. *Appl. Phys. Lett.*, 44, 651, 1984.
- [89] U.C. Fischer. Optical characteristics of $0.1 \mu m$ aperture in a metal film as light source for scanning ultramicroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 3, 386, 1985.
- [90] E. Betzig, M. Isaacson, und A. Lewis. Collection mode scanning nearfield optical microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 51, 2088, 1987.
- [91] P.L. Finn E. Betzig und J.S. Weiner. Combined shear force and near-field scanning optical microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 60(20), 2484, 1992.
- [92] H. Bielefeldt, J. Hörsch, G. Krausch, J. Mlynek, und O. Marti. Reflection-scanning near-field optical microscopy and spectroscopy of opaque samples. *Appl. Phys. A*, 59, 103, 1994.
- [93] U. Dürig, D.W. Pohl, und F. Rohner. Near-Field optical scanning microscopy with tunnel-distance regulation. *IBM Res. Develop.*, 30(5), 1986.
- [94] K. Liebermann und A. Lewis. Simultaneous scanning tunneling and optical near-field imaging with a micropipette. *Appl. Phys. Lett.*, 62(12), 1335, 1993.
- [95] E. Cambril M. Garcia-Pajaro und Y. Chen. Simultaneous scanning tunneling microscope and collection mode scanning near-field optical microscope using gold coated optical fiber. *Appl. Phys. Lett.*, 59(12), 1498, 1994.
- [96] G. A. Valaskovic, M. Holton, und G. H. Morrison. Parameter control, characterization, and optimization in the fabrication of optical-fiber near-field probes. *Appl. Opt.*, 34, 1215, 1995.
- [97] U. Ch. Fischer und M. Zapletal. The concept of a coaxial tip as a probe for scanning near field optical microsocopy and steps towards a realisation. *Ultramicroscopy*, 42, 393, 1992.
- [98] F. Keilmann. Scanning tip for optical radiation. *US Patent*, (4.994.818), 1988.

-
- [99] M. A. Paesler und Patrick J. Moyer. *Near-Field Optics*. Wiley-Interscience, 1. Auflage, 1996.
- [100] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter, 2. Auflage, 1983.
- [101] F. Vilbig. *Lehrbuch der Hochfrequenztechnik*. Akademische Verlagsgesellschaft, 1960.
- [102] L. Novotny und C. Hafner. Light propagation in a cylindrical waveguide with a complex, metallic, dielectric function. *Phys. Rev. E*, 50(5), 4094, 1994.
- [103] A. J. Ward und J. B. Pendry. The theory of SNOM: a novel approach. *J. Mod. Opt.*, 44(9), 170, 1997.
- [104] V.S. Zuev und T. I. Kuznetsova. Concentration of an optical field in an optical coaxial line. *Quantum Electronics*, 27(5), 450, 1997.
- [105] L. Novotny, E. J. Sanchez, und X. Sunney Xie. Near-field optical imaging using metal tip illuminated by higher-order Hermit-Gaussian beams. *Ultramicroscopy*, 71, 21, 1998.
- [106] G. P. Agrawal. *Fiber-Optic Communications Systems*. John Wiley & Sons, 1992.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Prinzipskizze eines Rastertunnelmikroskops	6
2.2	Einfluß der Spitzegeometrie auf das Auflösungsvermögen. Die linke Seite zeigt Spitze und Probenoberfläche, die rechte Seite die Faltung der auf die Oberfläche projizierten Zustandsdichte. Beim Einsatz stumpfer Spitzen (Abbildung (b) und (c)) werden die topographischen Details der Oberfläche verfälscht.	7
2.3	Mechanisch hergestellte RTM Spitze aus Silber	8
2.4	Möglicher Spitzenwechsel bei Mehrfachspitzen	8
2.5	Aufbau zum elektrochemischen Ätzen von Wolframspitzen	9
2.6	Schaltung zur Detektion des <i>drop-offs</i>	10
2.7	REM-Aufnahme einer elektrochemisch geätzten Wolframspitze	11
2.8	Nach Gleichung 2.1 berechnete Eindringtiefe der Primärelektronen in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung für Wolfram	11
2.9	TEM Aufnahmen elektrochemisch geätzter Wolframspitzen	12
2.10	Versuchsaufbau zur Herstellung lateraler Nanostrukturen mit dem FOLANT-Verfahren	15
2.11	Auswahl verschiedener Strukturierungsergebnisse	17
3.1	<i>Generalized Multipole Technique</i> -Modell eines Streuproblems. Die Ursprünge der Multipolfunktionen sind durch \times gekennzeichnet, die Fitpunkte durch $-$	21
3.2	Feldverstärkung an einem Ellipsoid errechnet nach dem Ellipsoidmodell	25
3.3	Geometrie	27
3.4	Betrag der elektrischen Feldstärke entlang der Spitzenoberfläche einer RTM-Spitze für verschiedene Spitzenformen. Der Feldverstärkungsfaktor (<i>field enhancement factor</i> , <i>FEF</i>) beschreibt die auf die Feldstärke der einfallenden Strahlung normierte Feldstärke. Abstand zwischen Spitze und Probe: $1/40R^*$ Spitzenmaterial: Silber, Probenmaterial: Gold, Bestrahlungswellenlänge: 532 nm, Einfallswinkel der Laserstrahlung: 70°	30
3.5	Betrag der elektrischen Feldstärke entlang der Spitzenoberfläche einer RTM-Spitze für verschiedene Materialien in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der Feldverstärkungsfaktor (<i>field enhancement factor</i> , <i>FEF</i>) beschreibt die auf die Feldstärke der einfallenden Strahlung normierte Feldstärke.	31
3.6	Spitzenform für Berechnungen in Abbildung 3.5	32
3.7	Feldverstärkung unter einer Wolframspitze in Abhängigkeit vom Abstand zur Goldoberfläche.	34
3.8	Diskretisierung für numerische Berechnung durch <i>duales Gittersystem</i>	35

3.9	Streuung einer ebenen Welle an einem Ellipsoid aus Wolfram. Die einfallende Welle ist entlang der Hauptachse des Ellipsoids polarisiert.	44
3.10	Numerisch berechnete Intensitätsverstärkung für Ellipsoide aus verschiedenen Materialien	45
3.11	Feldverstärkung an einem Ellipsoid mit einem Halbachsenverhältnis von 4 für verschiedene Materialien berechnet nach der <i>quasi statischen</i> Näherung . . .	46
3.12	Streuung einer ebenen Welle an einer Sondenspitze aus Wolfram. Die einfallende Welle ist entlang der Hauptachse der Spitze polarisiert	47
3.13	Streuung einer ebenen Welle an Sondenspitzen aus Wolfram, Aluminium und Silber. Die einfallende Welle ist entlang der Hauptachse der Spitze polarisiert. Die Halbachsenradien betragen $\lambda/8$ und $\lambda/2$	49
3.14	Temperaturverteilung entlang der Spitzen- und Substratoberfläche für verschiedene Spitzenformen und Materialien. Die linke Seite zeigt die Temperaturverteilung entlang der Spitze für Wolfram- (—) und Silberspitze (\cdots), die rechte Seite zeigt die Temperaturverteilung entlang der Substratoberfläche aus Gold.	56
3.15	Radiale Temperaturverteilung an der Ober- und Unterseite des Metallfilms (Oberseite: durchgezogene Linie; Unterseite: gepunktete Linie). Die Dicke des Goldfilms beträgt 0.1 und $0.17 \cdot R^*$, die Wärmeleitfähigkeit des Trägersubstrats beträgt 0.01 der Wärmeleitfähigkeit von Gold.	57
3.16	Zeitliche Entwicklung der Temperatur an Ober- und Unterseite des Metallfilms (durchgezogene Linien). Der Temperaturanstieg an der Grenzfläche zum Trägersubstrat (Unterseite des Metallfilms) ist geringer als der Anstieg an der Oberseite. Die Dicke des Goldfilms ist jeweils angegeben. Zusätzlich ist auch die <i>steady state</i> Lösung abgebildet. Die Wärmeleitfähigkeit des Trägersubstrats beträgt 0.01 der Wärmeleitfähigkeit von Gold.	58
4.1	Komposit-Vorverstärker bestehend aus 2 Operationsverstärkern	62
4.2	Vorverstärker mit jFET Eingangsstufe	63
4.3	Frequenz- und Phasengang des Vorverstärkers aus Abbildung 4.1	64
4.4	Typisches Antwortsignal des Systems auf einen Laserpuls	65
4.5	FFT des Signals aus 4.4	65
4.6	Erweiterte experimentelle Anordnung	67
4.7	Thermoemissionsstrom durch eine Wolframspitze (Länge 1000 nm, Öffnungswinkel 10°) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Spitze wurde als ideale (ebene) Oberfläche angenommen, Spitzeneffekte (Feldüberhöhung) wurden vernachlässigt	69

4.8	Feldemissionsstrom aus einer Wolframplatte (aktive Fläche $100^2 \text{ nm}^2 \cdot \pi$) in Abhängigkeit von der Feldstärke. Die Feldstärke wurde auf die Feldstärke eines mit einer Intensität von 10 MW/cm^2 einfallenden Laserstrahls normiert. Die Abszisse zeigt somit die für den Emissionsstrom notwendige Feldverstärkung an der Sondenspitze	70
4.9	Strompulsamplitude als Funktion der Laserintensität	72
4.10	Schwellintensität in Abhängigkeit von Spitze/Substrat-Abstand für eine Wolframspitze	73
4.11	Schwellintensität in Abhängigkeit von Spitze/Substrat-Abstand für eine goldbeschichtete Wolframspitze	74
4.12	Tunnelstromantwort des Systems auf Laserbestrahlung	76
4.13	Charakteristische Spektrallinien von Silber aufgenommen bei der Nanostrukturierung mit laserbestrahlten Rastersondenspitzen	77
5.1	3D-Ansicht der zu berechnenden Apertursonde	83
5.2	Transversale Feldkomponenten einiger numerisch errechneter Eigenmoden eines rechteckigen Hohlleiters	85
5.3	Transversale Feldkomponenten einiger numerisch errechneter Eigenmoden eines runden Hohlleiters	86
5.4	Zeitliche Entwicklung der relativen elektrischen Energiedichte in einer pyramidenförmigen SNOM-Spitze mit PEC-Beschichtung. Das \vec{E} -Feld ist senkrecht zur Betrachtungsebene polarisiert. Die logarithmische Farbskala entspricht 8 Dekaden. Der Phasenschritt pro Bild beträgt $\pi/8$	87
5.5	Momentaufnahme der relativen elektrischen Energiedichte für Spitzen verschiedener Aperturabmessungen bei gleicher Phasenlage des einfallenden Feldes. Das einfallende \vec{E} -Feld ist senkrecht zur Betrachtungsebene polarisiert. Die logarithmische Farbskala entspricht 4 Dekaden	88
5.6	Relative elektrische Energiedichte im Zentrum der Apertur einer PEC beschichteten SNOM-Spitze. Kantenlänge der rechteckigen Apertur: 100 nm	89
5.7	Zeitgemittelte, elektrische Energiedichte im Zentrum der Apertur in Abhängigkeit von der Kantenlänge l der Apertur. Länge des konischen Bereichs $2 \cdot \lambda = 1064 \text{ nm}$	90
5.8	Momentaufnahme der elektrischen Energiedichte für Spitzen mit Wolframbeschichtung bei jeweils gleicher Phasenlage des einfallenden Feldes. Aperturfläche: $40 \times 40 \text{ nm}^2$. Angegeben ist jeweils die Dicke der Wolframbeschichtung. Die logarithmische Farbskala entspricht 4 Dekaden	92
5.9	Momentaufnahme der elektrischen Energiedichte für Spitzen verschiedener Aperturabmessungen bei gleicher Phasenlage des einfallenden Feldes. Logarithmische Farbskala über 4 Dekaden, Beschichtungsmaterial: Wolfram	93

5.10 Momentaufnahme der elektrischen Energiedichte für Spitzen verschiedener Aperturabmessungen bei gleicher Phasenlage des einfallenden Feldes. Logarithmische Farbskala über 4 Dekaden, Beschichtungsmaterial: Aluminium. . .	95
5.11 Ausbreitungslänge für verschiedene Materialien in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Ausbreitungslänge wurde sowohl nach Gleichung 5.6 (durchgezogene Linie) als auch klassisch nach Gleichung 5.5 (gepunktete Linie) bestimmt. ($a = 20 \text{ nm}$, $b = 40 \text{ nm}$)	98
5.12 Ausbreitung von Koaxialmoden	99
5.13 Feldverteilung verschiedener Hohlleitermoden. Dargestellt sind die Feldlinien des elektrischen (durchgezogen) und magnetischen (gestrichelten) Feldes in transversaler Richtung	101
5.14 Kopplungsgeometrien für verschiedene Hohlleiter -Moden	102
5.15 Vorgeschlagene Geometrie für koaxiale SNOM-Spitzen.	103
5.16 FIT Simulation zur Anregung von Koaxialmoden	104
5.17 3D-Ansicht der berechneten Struktur	106
5.18 FIT Simulation zur Anregung von Koaxialmoden. Alle Abbildungen bei gleicher Phasenlage des einfallenden Feldes	109

Tabellenverzeichnis

3.1	Die MAXWELLSCHEN Gleichungen, Materialgleichungen und das LORENTZ-SCHE Kraftgesetz	18
3.2	Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Medien	19
3.3	Matrixschreibweise als computerkompatible Reformulierung der MAXWELLSCHEN Gleichungen und Materialgleichungen (Maxwell Grid Equation)	37
3.4	Koeffizienten der Dispersionsmodelle bis zur zweiten Ordnung für Gleichung 3.54	41
5.1	Optische Eigenschaften von Metallen bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ ($\omega = 5.9 \cdot 10^{16} \frac{1}{s}$)	96